ORSAY
Série A
N° d'ordre

1320

THESE

PRESENTEE

A L'UNIVERSITE DE PARIS - SUD

CENTRE D'ORSAY

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ES SCIENCES

par

Jean-Pierre GARNIER

CONTRIBUTION A L'ETUDE DU PHENOMENE D'EMISSION SIMULTANEE DANS LES LASERS A GAZ MOLECULAIRES

Soutenue le 11 juin 1974, devant la Commission d'Examen

M.	MAGAT	Président
Mme	BONNELLE	Examinateurs
MM.	LEGAY	
	ROTH	
	BOTTER	

ORSAY
Série A
N° d'ordre

1320

THESE

PRESENTEE

A L'UNIVERSITE DE PARIS - SUD

CENTRE D'ORSAY

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ES SCIENCES

par

Jean-Pierre GARNIER

CONTRIBUTION A L'ETUDE DU PHENOMENE D'EMISSION SIMULTANEE DANS LES LASERS A GAZ MOLECULAIRES

Soutenue le 11 juin 1974, devant la Commission d'Examen

M.	MAGAT	Président
Mme	BONNELLE	Examinateurs
MM.	LEGAY	
	ROTH	
	BOTTER	

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

A mon épouse, dont le soutien moral et matériel m'a été d'un grand secours.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41549228_0018

Ce travail a été effectué dans les laboratoires de la Section des Recherches et de l'Interaction du Rayonnement avec la Matière, du Centre d'Etudes Nucléaires de Saclay, sous la direction de Monsieur le Professeur M. MAGAT à qui j'exprime l'expression de ma profonde reconnaissance.

Je remercie très vivement Monsieur E. ROTH, Chef du Département de Recherche et Analyse, de m'avoir accueilli dans ses laboratoires et pour l'intérêt qu'il a toujours su porter à ce travail.

Je remercie profondément Madame le Professeur C. BONNELLE qui a accepter de bien vouloir lire le manuscrit et de faire partie du jury.

Je remercie également Monsieur F. LEGAY, pour sa lecture critique du manuscrit ainsi que pour sa participation au Jury.

J'exprime ma très profonde gratitude à Monsieur R. BOTTER, Adjoint au Chef de la Section des Recherches et de l'Interaction du Rayonnement avec la Matière, pour les fructueuses discussions que nous avons eues ainsi que pour sa participation au Jury.

Je remercie Monsieur G. NIEF, Assistant du Chef du Département de Recherche et Analyse ainsi que Monsieur J. SUTTON, Chef de la Section des Recherches et de l'Interaction du Rayonnement avec la Matière, pour leurs conseils et leurs critiques tout au long de ce travail.

J'exprime mes remerciements à Monsieur CECCALDI, Chef de Laboratoire et à Monsieur J.P. LEICKNAM, Chef de Groupe, pour l'accueil que j'ai reçu dans leur laboratoire ainsi que pour l'appui constant qu'ils m'ont accordé.

Je remercie Messieurs R. CAPITINI et P. GOUJON pour l'aide efficace qu'ils m'ont apportée et pour leur amitié.

Je remercie sincèrement Messieurs G. DUCHEYLARD et G. GUILLE du Service d'Analyses et d'Etudes en Chimie Nucléaire et Isotopique, pour les analyses qu'ils ont effectuées.

Mes remerciements vont également à Mesdames P. COULOMB et D. KANETZKI pour les renseignements bibliographiques que m'a fournis le Service de Documentation.

Enfin, je remercie Madame F. PETIT qui a assuré avec bonne humeur la frappe de ce mémoire.

TABLE DES MATIERES

	Pages
INTRODUCTION	1
CHAPITRE I - PARTIE THEORIQUE.	3
Introduction	3
I - Rappels sur l'effet laser	3
II - Le laser à gaz carbonique	6
II.1 - Schéma à quatre niveaux	6
II.2 - Spectre de vibration rotation de la molécule CO_2	7
II.3 - Gain d'un laser à gaz carbonique	8
III - Hypothèses de calcul	9
III.1 - Définition du système physique	9
III.2 - Hypothèse d'harmonicité des vibrations	9
III.3 - Notion de températures	9
III.4 - Principaux paramètres du système	12
IV - Mise en équation	14
IV.1 - Notations. Inconnues du système	14
IV.2 - Mécanismes mis en jeu. Equations types	15
IV.3 - Réactions considérées	19
IV.4 - Importance des réactions	20
V - Système d'équation. Résolution	21
V.1 - Calcul de l'inversion de population	21
V.2 - Calcul du gain	23
V.3 - Calcul de la puissance d'un oscillateur	24
VI - Résultats théoriques	24
VI.1 - Influence de la pression initiale	25
VI.2 - Influence du courant de décharge	26
VI.3 - Influence de la concentration isotopique	27
VI.4 - Absorption des mélanges non excités	28
CHAPITRE II - PARTIE EXPERIMENTALE.	
Introduction	30
PREMIERE PARTIE - Emission d'un laser CO_2-N_2-He	32
I - Montage expérimental	32
I.1 - Description du montage	32
I.2 - Utilisation du montage	35
II - Résultats expérimentaux	37

Pages

II.1 - Enrichissement en carbone 13 37

II.2 - Enrichissement en oxygène 18 37

DEUXIEME PARTIE - Gain en petit signal du gaz carbonique enrichi isotopiquement en ^{13}C 40

I - Montage expérimental 40

I.1 - Description du montage 40

I.2 - Utilisation du montage 42

II - Résultats expérimentaux 47

II.1 - Présentation des résultats. Précision 47

II.2 - Influence de la pression 51

II.3 - Influence du courant 51

II.4 - Influence de la concentration isotopique 52

II.5 - Absorption des mélanges non excités 52

TROISIEME PARTIE - Emission simultanée du gaz carbonique et du protoxyde d'azote dans un laser à flux gazeux 54

I - Montage expérimental 54

I.1 - Description du montage 54

I.2 - Utilisation du montage et étalonnage 55

II - Résultats expérimentaux 56

II.1 - Emission des mélanges ternaires 56

II.2 - Emission des mélanges quaternaires 56

CHAPITRE III - DISCUSSION. 58

I - Comparaison théorie-expériences 58

I.1 - Effet de la pression 58

I.2 - Effet de la concentration isotopique 58

II - Validité et limitation de la théorie 59

II.1 - Hypothèse d'harmonicité des vibrations 59

II.2 - Hypothèses sur la répartition électronique 60

II.3 - Hypothèses sur la température 62

II.4 - Mécanismes considérés 62

II.5 - Equilibre rotationnel 63

II.6 - Comparaison gain-puissance 64

III - Critique expérimentale 66

III.1 - Mesure expérimentale du gain 66

III.2 - Comparaison gain-puissance 67

III.3 - Comparaison des divers systèmes expérimentaux 68

IV - Généralisation du modèle théorique 70

	Pages
CONCLUSION	72
ANNEXE - Valeurs numériques utilisées pour le calcul théorique	74
BIBLIOGRAPHIE	85
TABLEAUX	93
FIGURES	103

CONTRIBUTION A L'ETUDE DU PHENOMENE D'EMISSION SIMULTANEE DANS LES LASERS A GAZ MOLECULAIRES

INTRODUCTION

En 1960, la réalisation pratique du premier oscillateur laser ouvrait aux physiciens un champ de recherche nouveau et prometteur. Depuis ce jour, le domaine des lasers n'a cessé de s'étendre. Les investigations des chercheurs ont porté sur tous les points théoriques et expérimentaux de ce vaste sujet d'étude. On a réalisé des lasers avec toutes sortes de matériaux ; des solides comme le premier laser à rubis ou les lasers à verre dopé, des liquides dans les lasers à colorants (dye-laser), des gaz atomiques - comme le laser He-Ne - ou moléculaires - comme CO_2 -, ainsi que des lasers à semi-conducteurs.

Divers procédés de pompage ont été utilisés, notamment le pompage optique, l'excitation électrique, magnétique ou chimique. On a étendu la gamme de puissance jusqu'à 1 kW environ pour les lasers continus tandis qu'on a réalisé des lasers à impulsions de plus en plus courtes (quelques ps) et de plus en plus énergétiques (10^{13} W).

Le domaine de longueur d'onde s'étend actuellement de l'ultraviolet lointain et rejoint le domaine des hyperfréquences couvert par les masers[5].

Dans cette recherche de nouvelles longueurs d'onde, le laser à gaz carbonique joue un rôle important en raison du grand

nombre de transitions susceptibles de participer à un effet laser. Son intérêt réside, d'autre part, dans le fait que la lumière est émise dans une des "fenêtres"de transparence de l'atmosphère. De nouvelles longueurs d'onde laser ont été obtenues par l'utilisation de variétés isotopiques de CO_2 [55,82,93].

C'est en étudiant un laser à gaz carbonique enrichi en carbone 13 que nous avons mis en évidence un phénomène d'émission sélective ou simultanée des deux variétés $^{12}CO_2$ et $^{13}CO_2$ [12,14,15]. Ce phénomène a depuis été confirmé par d'autres expérimentateurs.

Nous avons commencé par définir les caractéristiques de cet effet dans un laser CO_2 enrichi en ^{13}C-N_2-He, et par effectuer quelques essais avec un gaz enrichi en ^{18}O. Ce travail fait l'objet d'une première partie de l'étude expérimentale. Puis, devant l'extrême complexité du problème, nous nous sommes limités à l'étude du milieu amplificateur CO_2 enrichi en ^{13}C et ses produits de décomposition. Ce système est décrit dans la seconde partie du travail expérimental. Un modèle théorique le représentant a pu être mis au point.

Notre modèle n'étant pas lié à la nature isotopique des molécules émettrices, cela nous a incités à rechercher si ce phénomène pouvait avoir lieu avec deux molécules chimiquement différentes. La troisième partie de ce travail expérimental décrit les résultats positifs de cette recherche dans le cas d'un laser CO_2-N_2O-N_2-He [13]. Des résultats analogues ont également été signalés dans la littérature pour des systèmes isotopiques [61] ou non [32,78,89].

L'exposé théorique précèdera pour la compréhension des phénomènes la description du travail expérimental. Ils seront suivis d'une discussion qui constatera le bon accord entre la théorie et l'expérience et confirmera que le phénomène d'émission sélective ou simultanée n'est pas dû à la nature isotopique des molécules. Le calcul des données numériques a été renvoyé en annexe pour ne pas alourdir l'exposé.

CHAPITRE I

PARTIE THEORIQUE

INTRODUCTION.

Après avoir rappelé les principes généraux de l'effet laser et des possibilités d'oscillation dans une cavité optique, nous appliquerons ces rappels au cas du laser à gaz carbonique et nous poserons ainsi les bases d'une théorie destinée à calculer l'inversion de population créée par une décharge électrique dans un tube analogue au tube utilisé expérimentalement. Pour cela, nous décrirons et analyserons les différents phénomènes qui participent au mécanisme laser. Cela nous conduira à résoudre un système d'équations non linéaires. Nous exposerons la méthode de résolution utilisée et développerons les résultats obtenus en étudiant notamment l'effet des paramètres contrôlables expérimentalement. Une discussion des hypothèses sera développée ultérieurement.

I - RAPPELS SUR L'EFFET LASER.

Le nombre de photons émis par particule et par unité de temps par un système atomique ou moléculaire de l'état 2 vers l'état 1 d'énergie plus faible est donnée par la théorie d'EINSTEIN[4,26,52,57] :

$$P_{21} = A_{21} + u_\nu \cdot B_{21} \qquad (I.1.1)$$

avec

$$h\nu = h\nu_{21} = E_2 - E_1 \qquad (I.1.2)$$

u_ν représente la densité spectrale de rayonnement à la fréquence ν A_{21} et B_{21} sont les constantes d'Einstein caractéristiques du système. Le terme A_{21} correspond à la probabilité d'émission spontanée pour laquelle la phase et la direction des photons émis sont indépendants du rayonnement extérieur. Le terme $B_{21}.u_\nu$ correspond à la probabilité d'émission stimulée. La phase et la direction du photon émis sont les mêmes que celles du photon excitateur indicent que caractérise u_ν . Le nombre de photons d'énergie $h\nu$ absorbés par particule et par unité de temps (passage de l'état 1 à l'état 2) s'écrit :

$$P_{12} = u_\nu \cdot B_{12} \qquad (I.1.3)$$

Les coefficients A_{21} , B_{21} et B_{12} sont liés par les relations :

$$g_2 \cdot B_{21} = g_1 \cdot B_{12} \qquad (I.1.4)$$

$$A_{21} = \frac{8 \pi h \nu^3}{c^3} \cdot B_{21} \qquad (I.1.5)$$

où g_1 et g_2 sont les multiplicités quantiques des niveaux 1 et 2. A_{21} peut être calculé à partir de la relation :

$$A_{21} = \frac{64 \cdot \pi^4 \cdot \nu^3}{3.h.c^3.g_q} \cdot | \tilde{\mu}(q,q') |^2 \qquad (I.1.6)$$

avec

$$| \tilde{\mu}(q,q') |^2 = \sum_{i=1}^{i=g_q} \sum_{j=1}^{j=g_{q'}} | \tilde{\mu}(q_i,q'_j) |^2 \qquad (I.1.7)$$

q et q' représentent l'ensemble des nombres quantiques décrivant respectivement les états 1 et 2. g_q et $g_{q'}$ sont les multiplicités spectrales des niveaux. $\tilde{\mu}$ est le moment dipolaire électrique du système. En raison de la symétrie du système certains éléments du déterminant $|\tilde{\mu}|$ sont nuls. Ceci donne les règles de sélection - règles pour que la probabilité de transition ne soit pas nulle -.

Soient N_1 et N_2 , les populations respectives des niveaux 1 et 2.

Considérons une onde plane incidente au milieu considéré, de densité spectrale d'énergie u_ν.

La variation du nombre de quanta du faisceau sera $(N_2 - \frac{g_2}{g_1} N_1)\ u_\nu \cdot B_{21}$ quanta par seconde. En effet, l'émission spontanée est diffusée dans tout l'espace, sa contribution dans la direction de l'onde incidente est nulle.

Supposons que nous puissions réaliser un état hors d'équilibre tels que $N_2 > N_1$. On dit qu'il y a inversion de population entre les niveaux 2 et 1. La variation de l'énergie du faisceau sera positive. On aura réalisé une amplification de lumière par émission stimulée de radiation (en anglais : "Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation", dont les initiales forment l'acronyme LASER). En traversant le milieu, l'intensité de l'onde varie selon

$$I_\nu (x) = I_o \exp(-k_\nu \cdot x) \qquad (I.1.8)$$

En comparant la cause et l'effet on obtient une relation entre k_ν et la population des niveaux 1 et 2

$$\int k_\nu \cdot d\nu = \kappa \cdot \left(N_1 - \frac{g_1}{g_2} \cdot N_2\right) \qquad \text{(I.1.9)}$$

(formule de Futchbauer-Ladenburg)

avec

$$\kappa = \frac{\lambda_0^2 \, A_{21}}{8.\pi.\eta^2} \cdot \frac{g_2}{g_1} \qquad \text{(I.1.10)}$$

section efficace d'absorption intégrée par atome ou molécule pour la raie considérée ; λ_0 étant la longueur d'onde dans le vide et η l'indice de réfraction du milieu. Cette relation peut aussi s'écrire

$$k_\nu = \kappa \cdot g\,(\nu,\nu_0)\,\left(N_1 - \frac{g_1}{g_2} \cdot N_2\right) \qquad \text{(I.1.11)}$$

où $g(\nu,\nu_0)$ est la courbe d'absorption normalisée centrée sur ν_0. Pour un matériau excité, la valeur maximale de k_ν est

$$k_{\nu max} = k_m = \kappa \cdot g\,(\nu_0,\nu_0)\,\left(N_1 - \frac{g_1}{g_2} N_2\right) \qquad \text{(I.1.12)}$$

Si k_m est négatif, il y a amplification. Nous avons réalisé un amplificateur laser. Si nous réalisons une "réaction" (feedback) dont les pertes soient inférieures à l'amplification obtenue, nous aurons réalisé un oscillateur à effet laser. En optique, le dispositif de réaction, qui consiste à réinjecter dans l'amplificateur le faisceau qui en sort, est constitué de deux miroirs placés de part et d'autre du milieu actif. On voit qu'un oscillateur laser est constitué d'une cavité résonnante - par exemple Perot-Fabry - contenant un milieu actif dans lequel on a réalisé une inversion de population suffisante. Soit $\alpha = - k_\nu$ coefficient d'amplification et γ coefficient d'atténuation résumant les pertes diverses dans la cavité. Pour qu'une oscillation puisse prendre naissance dans une cavité de longueur L, on doit réaliser deux conditions :

1) L'amplification αL doit être supérieure aux pertes γ. Au seuil d'oscillation on a $\alpha_m = \frac{\gamma}{L}$. Il faut réaliser une inversion de population au moins égale à

$$\frac{g_1}{g_2} \cdot N_2 - N_1 = \frac{1}{\kappa \cdot g(\nu_0\,,\nu_0)} \cdot \frac{\gamma}{L} \qquad \text{(I.1.13)}$$

2) La cavité doit être optiquement accordée, c'est-à-dire qu'on doit avoir $L = n\lambda/2 = n\lambda_0/(2\eta)$ pour une cavité de longueur L, illimitée dans ses deux autres dimensions.

Production de l'inversion de population.

Un oscillateur laser peut fonctionner en impulsion ou en régime stationnaire. Dans ce dernier cas, on peut montrer[28] que l'inversion de population ne peut être maintenue stationnaire que pour un système comportant au moins trois niveaux d'énergie $E_1 < E_2 < E_3$.

Nous ne décrirons que le système à quatre niveaux[71] qui s'applique au laser à gaz carbonique figure 1). Le pompage se fait en transférant les atomes ou molécules de l'état 1 à l'état 4 en leur apportant une énergie $E_4 - E_1$. Si la relaxation du niveau 4 vers le niveau 3 est beaucoup plus rapide que la relaxation de 4 vers 1 ou 2, on pourra peupler le niveau 3 suffisamment pour réaliser l'inversion entre 3 et 2. Pour qu'une inversion stationnaire s'établisse, il faut également que la relaxation du niveau 2 vers le niveau 1 soit rapide pour maintenir la population du niveau 2 à une valeur faible.

II - LE LASER A GAZ CARBONIQUE.

II.1 - Schéma à quatre niveaux.

Il est possible d'obtenir un effet laser en utilisant comme milieu actif du gaz carbonique. On peut représenter le mécanisme d'inversion de population en le schématisant à l'extrême par un système à quatre niveaux. La définition de ces niveaux nous permettra d'écrire l'expression du gain d'un laser CO_2 . Pour calculer ce gain nous serons amenés à compliquer le système. En appliquant le schéma de la figure 1 au laser CO_2 , on a les correspondances suivantes : l'émission laser a lieu des niveaux de vibration-rotation $00°1,J$ vers les niveaux de vibration-rotation $(10°0\text{-}02°0)_I,J\pm1$ de la molécule CO_2 qui sont assimilables aux niveaux d'énergie E_3 et E_2 respectivement. Le niveau E_4 rassemble tous les niveaux d'énergie supérieure à E_3 , le niveau E_1 tous les niveaux d'énergie inférieure à E_2 . Il y a également lieu de faire intervenir les relaxations du niveau E_4' (regroupant tous les niveaux d'énergie supérieure à E_2) sur le niveau E_2 ainsi que les relaxations du niveau E_3 vers le niveau E_1' (regroupant tous les niveaux d'énergie inférieure à E_3). Ces dernières relaxations constituant en quelque sorte les fuites du système.

II.2 - Spectre de vibration-rotation de la molécule CO_2 .

La molécule CO_2 est une molécule triatomique linéaire et symétrique[40]. Le nombre de degrés de liberté internes est égal à 3N-5 = 4. La molécule possède donc 4 modes de vibration fondamentaux dont deux de même fréquence, c'est-à-dire qu'il existe un mode de vibration dégénéré d'ordre 2. Les vibrations fondamentales de CO_2 sont désignées par ν_1 pour le mode symétrique de valence (symétrie Σ_g^+) (figure 2), ν_2 pour le mode de déformation dégénérée (symétrie Π_u) et ν_3 pour le mode asymétrique de valence (symétrie Σ_u^+). Un état quelconque de vibration de la molécule possédant m quanta de vibration ν_1 , n quanta de vibration ν_2 et p quanta de vibration ν_3 est noté $mn^{\ell}p$, ℓ désignant le nombre quantique secondaire de la vibration ν_2 avec la règle $\ell \leqslant n$ et de même parité. On constate que les niveaux 10°0 et 02°0 ont la même symétrie et ont des énergies très voisines. La molécule ne vibre en fait pas de façon pure comme indiqué sur la figure 2.

Les deux niveaux entrent en résonance dite de Fermi, et les états de vibration résultants sont des combinaisons linéaires des vibrations pures. On désignera les états résultants en utilisant la notation de AMAT[1] par $(10°0\text{-}02°0)_I$ pour le niveau résultant le plus énergétique et $(10°0\text{-}02°0)_{II}$ pour le niveau d'énergie moindre.

Le tableau I résume les caractéristiques des niveaux des molécules $^{12}CO_2$ et $^{13}CO_2$ d'énergie vibrationnelle inférieure à 5.000 cm^{-1}. On y a indiqué la symétrie des vibrations. Une transition est optiquement permise si l'élément correspondant de la matrice $|\tilde{\mu}|$ n'est pas nul. Cela impose qu'il y ait changement d'un ordre de symétrie et d'un seulement ($\Delta\ell = \pm 1$). Les transitions permises correspondent aux changements de symétrie ci-dessous (règles valables pour un oscillateur harmonique) :

$$\phi_g \leftrightarrow \phi_u \leftrightarrow \Delta_g \leftrightarrow \Delta_u \leftrightarrow \pi_g \leftrightarrow \pi_u \leftrightarrow \Sigma_g^+ \leftrightarrow \Sigma_u^+ \; \pi_g \leftrightarrow \pi_u \leftrightarrow \Delta_g$$

L'énergie d'une molécule CO_2 dans son état électronique fondamental est la somme de l'énergie de vibration et de l'énergie de rotation. Cette dernière a pour expression

$$E_{rot} = BJ\,(J+1) - DJ^2\,(J+1)^2 \qquad (I.2.1)$$

où B et D sont des constantes rotationnelles, J le nombre quantique de rotation. Des raisons de symétrie imposent que la fonction d'onde globale vibration-rotation soit impaire. Pour le

niveau 00°1 seuls sont peuplés les niveaux J impairs alors que pour $(10°0\text{-}02°0)_I$ seuls les niveaux J pairs sont peuplés. La règle de sélection pour le nombre quantique de rotation étant $\Delta J = 0 \pm 1$, pour la transition laser seuls J = 1 (branche R) et J = 1 (branche P) seront possibles. Les raies étant désignées par la valeur de J du niveau inférieur, le spectre de la transition ne comportera que des raies P(J) et R(J) avec J pair*. Le tableau II donne les valeurs des transitions P et R lasers. Le tableau III résume les principaux niveaux de variétés isotopiques de CO_2 ainsi que les constantes rotationnelles[17].

II.3 - Gain d'un laser à gaz carbonique.

Reprenons l'expression (I.1.11) en posant

$$\alpha = -k_\nu = \kappa \cdot g(\nu_0 , \nu) \cdot \left(\frac{g_i}{g_s} \cdot N_s - N_i \right) \qquad (I.2.2)$$

l'indice i désignant le niveau inférieur laser $(10°0\text{-}02°0)_I, J\pm1$, et l'indice s désignant le niveau supérieur laser 00°1,J. Les niveaux concernés ne sont pas dégénérés on a donc $g_i = g_s = 1$. Le gain d'une transition est maximum au centre de la raie, c'est-à-dire pour $\nu = \nu_0$. Dans ces conditions, si on suppose que le profil de raie est une gaussienne, ce qui est vrai pour les gaz on a

$$g(\nu_0 , \nu_0) = \frac{2}{\Delta\nu} \cdot \left(\frac{\log_e 2}{\pi} \right)^{1/2} \qquad (I.2.3)$$

$\Delta\nu$ étant la largeur de la raie à mi-hauteur. On obtient ainsi l'expression suivante pour le gain

$$\alpha = \frac{\lambda_0^2 \cdot A_{si}}{8.\pi.\eta^2} \frac{2}{\Delta\nu} \cdot \frac{(\log_e 2)^{1/2}}{\sqrt{\pi}} (N_s - N_i) \qquad (I.2.4)$$

Dans cette expression λ_0 et A_{si} sont des constantes caractéristiques moléculaires et ne dépendent pas de l'état du système. η et $\Delta\nu$ ne sont fonction que de la température et de la pression des gaz. Les seules inconnues sont N_i et N_s. Pour déterminer ces populations, il faudrait connaître les caractéristiques des échanges d'énergie entre tous les niveaux de la molécule. En fait, il suffit d'avoir une bonne connaissance des processus d'échange

---

* Cette condition n'est valable que pour les molécules CO_2 symétriques telles que $^{12}C^{16}O_2$, $^{13}C^{16}O_2$, $^{12}C^{18}O_2$. Pour $^{12}C^{16}O^{18}O$, qui n'est plus symétrique, tous les niveaux J sont peuplés ce qui double le nombre de raies possibles.

entre les niveaux en relation directe avec les niveaux laser.

III - HYPOTHESES DE CALCUL.

III.1 - Définition du système physique.

Le système que nous considérons se rapproche autant que possible du dispositif expérimental utilisé. Le tube amplificateur comprend trois régions : une région centrale, limitée par les électrodes, est traversée par un courant i imposé par un générateur externe. Dans les régions latérales, le même mélange gazeux n'est pas excité. Le gaz introduit est du gaz carbonique enrichi en carbone 13. Notre étude s'est faite en tube scellé et le gaz carbonique se trouve alors en équilibre chimique avec ses produits de décomposition CO et O_2 . Nous devons donc tenir compte de la présence de ces molécules.

Afin de pouvoir comparer les résultats expérimentaux et la théorie, nous avons effectué le calcul en prenant pour la composition du mélange les valeurs expérimentales des analyses. Il est en effet impossible de déterminer par le calcul la composition du mélange. Il faudrait pour cela faire intervenir tous les processus d'interaction électrons-ions-molécules qui sont encore très mal connus.

III.2 - Hypothèse d'harmonicité des vibrations.

Nous nous placerons dans cette hypothèse. En effet, le calcul n'est possible que dans ce cas. Sinon, la taille des équations rend une résolution intraitable même par un ordinateur. D'autre part, il n'existe pas d'informations bibliographiques expérimentales sur les réactions concernant chaque niveau individuel. Une discussion plus approfondie de la validité de cette hypothèse et des limitations qu'elle entraine sera donnée plus loin.

Le problème est ainsi ramené à la détermination du nombre de quanta de chaque espèce dans le système stationnaire.

III.3 - Notion de températures.

Il convient, à ce point de l'exposé, de signaler que les notions de températures qui vont être introduites ci-dessous ont un sens plus restrictif que dans le cas d'un système au repos à l'équilibre de Boltzmann. Dans ce dernier cas, la température est une grandeur caractérisant l'ensemble du système. Les particules ont une répartition maxwellienne de vitesse. L'énergie

cinétique moyenne est $mV^2 = 3/2.kT$, où T est la température. La population d'un niveau i d'énergie E_i (le niveau fondamental ayant une énergie nulle) peut être calculée par :

$$N_i = N_o \exp(-E_i/kT) \qquad (I.3.1)$$

Dans notre système, cet état d'équilibre n'existe pas. Cependant, il est commode d'utiliser la notion de température pour caractériser le système.

L'énergie d'une molécule (particule) est la somme des énergies de translation, d'excitation électronique, d'ionisation, de vibration et de rotation.

$$E = E_t + E_e + E_i + E_v + E_r \qquad (I.3.2)$$

On peut répartir l'ensemble des particules présentes en diverses classes, chaque classe étant définie par un certain nombre de critères. Ces critères permettent de définir une température pour la classe considérée.

- Classe des particules insensibles au champ électrique. On ne retient ici que l'énergie de translation des particules neutres. Quelle que soit la répartition de vitesse de ces particules, on peut définir une "température" qu'on appellera cinétique par :

$$T_c = \frac{2}{3}\frac{1}{k} \sum_{i=1}^{N} m_i v_i^2 / N \qquad (I.3.3)$$

où m_i et v_i sont la masse et la vitesse de la molécule i et N le nombre total de molécules. On peut montrer[19] que la répartition de vitesse qui s'établit est proche d'une répartition de Boltzmann et que la température cinétique ainsi définie représente la température du gaz mesurable à l'aide d'un thermomètre à gaz.

- Classe des particules sensibles au champ électrique.

- Sous-classe des particules lourdes. Il s'agit des ions, sans distinction de leur signe et de leur charge. On peut définir pour eux une température cinétique de la même manière que précédemment. Les études faites[19] montrent que cette température cinétique est légèrement supérieure à la température cinétique des particules neutres.

- Sous-classe des particules légères. Ce sont les électrons. Leur énergie est uniquement cinétique. La température cinétique que l'on peut définir pour eux est appelée température

électronique. Dans les conditions expérimentales, elle est de 1 à 2 ordres de grandeur supérieure aux précédentes.

- Classe des molécules possédant un ou plusieurs quanta. On ne considère ici qu'un seul type d'énergie, électronique, vibrationnel ou rotationnel. On peut définir au sein de chaque classe une "température" T_i par la relation :

$$N_i = N_o \exp(-E_i / kT_i) \qquad (I.3.4)$$

où N_o et N_i sont le nombre de molécules dans l'état "fondamental" (c'est-à-dire ne possédant pas de quantum de type i) et dans l'état i (possédant un quantum $h\nu_i$). E_i est l'écart d'énergie entre les deux états. La température ainsi définie sera appelée température d'excitation électronique, d'ionisation, de vibration ou de rotation selon que l'état i sera un état électronique excité (le "fondamental" est l'état fondamental électronique, quel que soit l'état de vibration-rotation des molécules qui le peuplent), un état d'ionisation (le "fondamental" est l'état non ionisé), un état de vibration (comparé à l'état non excité vibrationnellement), un état de rotation (comparé à l'état ayant mêmes nombres quantiques de vibration et d'ionisation, mais dont le nombre quantique de rotation est nul) respectivement. Il y a donc autant de "températures" que de classes possibles.

La température apparente du gaz (mesurable avec un thermomètre à gaz) est liée à l'énergie cinétique des particules présentes. Comme la proportion des ions et des électrons est de l'ordre de 10^{-7} par rapport aux molécules neutres, cette température est très peu différente de la température cinétique définie pour les molécules neutres. Nous confondrons désormais les deux notions. Nous nous servirons également de la température électronique pour caractériser l'énergie des électrons et nous utiliserons par ailleurs la notion de "température vibrationnelle du niveau i" pour admettre la validité d'une solution de notre système d'équations. En effet, le transfert d'énergie se faisant selon le schéma :

Source (générateur électrique)
↓
Energie cinétique des électrons (T_e)
(2) ↓ — Energie d'ionisation (T_{im}) ou d'excitation électronique (T_{em}) — (1)
↓
Energie vibrationnelle (T_{vi})
↓
Energie rotationnelle (T_{ri})
↓
Energie cinétique des molécules (T_c)
↓
Puits (refroidissement sur la paroi) (T_{paroi})

Les températures définies ci-dessus devront respecter les inégalités suivantes :

$$T_e > \begin{pmatrix} T_{im} \\ T_{em} \end{pmatrix} > \{T_{vi} > T_{ri}\} > T_c > T_{paroi} \qquad (I.3.5)$$

Dans le schéma ci-dessus, nous considérerons le transfert direct électron-énergie vibrationnelle (processus (1) du schéma ci-dessus) en négligeant le processus (2). Dans ces conditions, les équations cinétiques conduisent, comme cela va être développé, à une inversion de population susceptible de donner lieu à un effet laser.

III.4 - Principaux paramètres du système.

Les paramètres externes contrôlables du système physique sont la pression initiale de CO_2, l'enrichissement isotopique et l'intensité du courant de décharge. Ces paramètres induisent la valeur des paramètres internes d'une manière qu'il importe de connaître. Ces paramètres internes sont la température du gaz, la densité et la répartition énergétique des électrons ainsi que les pressions partielles réelles des composants gazeux, c'est-à-dire la composition chimique du mélange.

La température du gaz. C'est un paramètre important. On peut calculer la température en résolvant l'équation de la diffusion thermique dans une décharge continue[91] :

$$C_m \cdot \rho \cdot \frac{\partial T}{\partial t} = \Delta(K.T) + P \qquad (I.3.6)$$

C_m et ρ : chaleur spécifique et masse volumique du gaz,
K : conductibilité thermique du gaz à la température T,
Δ est l'opérateur Laplacien = ∇^2 ,
P est la densité de puissance dissipée.

Dans une décharge en régime stationnaire, $\partial/\partial t = 0$, il reste :

$$\nabla^2(K.T) + P(r) = 0 \qquad (I.3.7)$$

Dans les conditions du système étudié, la décharge a l'allure décrite sur la figure 3. La colonne positive occupe pratiquement toute la distance inter-électrodes à l'exception du voisinage immédiat des électrodes. Notons que cette zone perturbée n'est pas dans l'axe optique du tube[19]. La colonne positive est un plasma où la concentration des ions positifs est égale à celle des particules négatives - ions et électrons -. La distribution de vitesse des électrons est une distribution de Maxwell :

$$N(v)\ dv = \frac{dN_e(v)}{dv} = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \cdot \left(\frac{1}{v_o}\right) \cdot \left(\frac{v}{v_o}\right)^2 \cdot \exp\{-(v/v_o)^2\} \cdot dv \qquad (I.3.8)$$

avec $\frac{1}{2} m_e v_o^2 = kT_e$, m_e et T_e étant la masse et la température électroniques.

La répartition radiale des électrons obéit à la loi :

$$N(r) = N_o\ J_o\ (2{,}4.r/R) \qquad (I.3.9)$$

J_o étant la fonction de Bessel d'ordre 0[24,50,92].
La densité de courant de décharge est donnée par :

$$j(r) = e.N_o\ .v_d.J_o\ (2{,}4.r/R) \qquad (I.3.10)$$

avec v_d : vitesse d'ensemble des électrons.
L'intensité de courant est donc :

$$i = \int_0^R j(r).2.\pi.r.dr = 1{,}36.R^2.j(R) \qquad (I.3.11)$$

La densité de puissance est :

$$P(r) = E.j(r) = \frac{E.i}{1{,}36.R^2} \cdot J_o\ (2{,}4.r/R) \qquad (I.3.12)$$

L'équation thermique devient :

$$\nabla^2(K.T) + \frac{E.i}{1{,}36.R^2} \cdot J_o\ (2{,}4.r/R) = 0 \qquad (I.3.13)$$

avec les conditions aux limites suivantes :

$$\begin{cases} T_{paroi} = T(R) = \text{constante} \\ \left(\frac{dT}{dr}\right)_{r=0} = 0 \end{cases} \qquad (I.3.14)$$

K est fonction linéaire de T ; on peut poser $K = \mathcal{A} + \gamma T$
En posant $\psi = K.T$, le système devient :

$$\begin{cases} \nabla^2 \psi + P(r) = 0 \\ \begin{cases} \psi(R) = \text{Cste} \\ \left(\frac{d\psi}{dr}\right)_{r=0} = 0 \end{cases} \end{cases} \qquad \text{(I.3.15)}$$

La solution d'un tel système est :

$$\psi(r) - \psi(R) = \frac{1}{1,36.R^2} \left(\frac{R}{2,4}\right)^2 . E\ i\ J_o\ (2,4.r/R) \qquad \text{(I.3.16)}$$

soit :

$$K(r).T(r) = 0,128\ E\ i\ J_o\ (2,4.r/R) + K_{paroi}.T_{paroi} = \Phi \qquad \text{(I.3.17)}$$

En remplaçant K par sa valeur, on trouve :

$$T(r) = \frac{-\mathcal{A} + (\mathcal{A}^2 + 4.\gamma\ \Phi)^{1/2}}{2.\gamma} \qquad \text{(I.3.18)}$$

Les valeurs numériques utilisées pour le calcul de T sont données en Annexe.

La température électronique du gaz ne dépend que de la pression du gaz, de la nature de celui-ci et du diamètre du tube. On a en effet[19] :

$$\sqrt{x}\ .\ e^x = 1,16.10^7.C.p^2.R^2 \qquad \text{(I.3.19)}$$

avec C constante dépendant du gaz,
p pression en torrs,
R le rayon du tube en cm,
$x = eV/kT_e$, où V est le potentiel d'ionisation du gaz et T_e la température électronique. Les valeurs numériques nécessaires sont indiquées en Annexe.

IV - MISE EN EQUATION.

IV.1 - Notations. Inconnues du système.

Dans le système complet comprenant du gaz carbonique enrichi en carbone 13 et ses produits de décomposition, nous avons à considérer les trois vibrations de $^{12}CO_2$, celles de $^{13}CO_2$, de ^{12}CO, de ^{13}CO et de O_2 , soit en tout neuf vibrations.

Les populations de quanta de ces vibrations sont les inconnues du système. Pour la suite de l'exposé, nous adopterons

les notations suivantes :

- ν_i : fréquence de vibration en cm^{-1},
- T_i : température vibrationnelle du niveau i,
- x_i : population relative de quanta ($x_i = \exp(-h\nu_i/kT_i)$ avec h constante de Planck et k constante des gaz parfaits),
- E_i : énergie d'une vibration,
- N_i : population absolue d'une vibration,
- k_{ij} : constante de vitesse d'une réaction,
- $N_{T,i} = \{\chi\}$: pression partielle de la variété χ en torrs,
- $N_{F,i}$: population du niveau fondamental de la molécule relative à la vibration i.

Les indices auront pour valeur :

- i = 1, 2 et 3 pour les trois vibrations fondamentales de CO_2 ,
- i = c pour la vibration de CO,
- i = o pour la vibration de O_2 .

Les termes relatifs aux molécules isotopiques comportant un atome de carbone 13 seront caractérisés par un astérisque (*) en exposant.

IV.2 - Mécanismes mis en jeu. Equations types[3,85].

IV.2.1 - Population et énergie d'une vibration.

Dans l'hypothèse d'harmonicité des vibrations, on peut définir une température de vibration T_i telle que :

$$N_{i,m} = N_{F,i} \exp(-mh\,\nu_i/kT_i) \qquad (I.4.1)$$

$N_{i,m}$ étant le nombre de molécules ayant m quanta ν_i

$$N_i = \sum_{m=1}^{m=\infty} N_{i,m} = N_{F,i} \sum_{m=1}^{m=\infty} \exp(-mh\,\nu_i/kT_i) \qquad (I.4.2)$$

Il vient :

$$N_i = N_{F,i} \frac{x_i}{1-x_i} \qquad (I.4.3)$$

Energie dans le mode ν_i :

$$E_{i,m} = mh\,\nu_i\,N_{i,m} \qquad (I.4.4)$$

En sommant sur toutes les valeurs de m possibles, on trouve :

$$E_i = h\,\nu_i\,N_{F,i} \frac{x_i}{(1-x_i)^2} \qquad (I.4.5)$$

Ceci est valable pour les vibrations non dégénérées (indice 1,3, c,o). Pour les vibrations dégénérées ν_2 on a :

$$N_2 = N_{F,2} \frac{2x_2}{(1-x_2)^2} \qquad (I.4.6)$$

et

$$E_2 = h\ \nu_2\ N_{F,2} \frac{2x_2}{(1-x_2)^3} \qquad (I.4.7)$$

IV.2.2 - Réaction d'échange d'énergie vibration-translation.

Ce sont les réactions de désexcitation par choc du type :

$$X\ (n \text{ quanta } \nu_i) + M \rightleftarrows X\ [(n-1) \text{ quanta } \nu_i] + M + \Delta E \qquad (I.4.8)$$

avec $\Delta E = h\nu$ sous forme d'énergie cinétique, X et M représentant deux des molécules présentes.
Seule la molécule X est affectée du point de vue vibrationnel, c'est-à-dire seule la population de ν_i varie.

$$-\left(\frac{\partial E_i}{\partial t}\right)_{d,M} = k_{iO}(M).\{M\}.\{E_i - E_i(T)\} \qquad (I.4.9)$$

pour le processus direct (indice d), avec la molécule M (indice M), en sommant pour toutes les valeurs de n, et

$$\left(\frac{\partial E_i}{\partial t}\right)_{r,M} = -\ k_{iO}(M).\{M\}.\{E_i - E_i(T)\}.\exp(-h.\nu_i/k.T_i) \qquad (I.4.10)$$

pour le processus inverse (indice r). Le terme $E_i - E_i(T)$ représente l'écart d'énergie par rapport à l'équilibre de Boltzmann à la température T où l'énergie sous forme de quanta est $E_i(T)$. La variation totale d'énergie de la vibration ν_i est :

$$-\frac{\partial E_i}{\partial t} = -\sum_M \left[\left(\frac{\partial E_i}{\partial t}\right)_{d,M} + \left(\frac{\partial E_i}{\partial t}\right)_{r,M}\right] \qquad (I.4.11)$$

M représentant les molécules susceptibles d'entrer en collision avec les molécules X possédant un ou plusieurs quanta ν_i. M peut donc être $^{12}CO_2$, $^{13}CO_2$, ^{12}CO , ^{13}CO ou O_2 . On obtient :

$$-\frac{\partial E_i}{\partial t} = \left\{\sum_M k_{io(M)}\,(M)\right\}.\ (1-x_i).\,(E_i - E_i(T)) \qquad (I.4.12)$$

IV.2.3 - Réaction d'échange d'énergie vibration→vibration.

IV.2.3.1 - Echange symétrique.

Ce type d'échange ne peut avoir lieu que pour CO_2 . Ce sont des réactions du type :

$$CO_2(m\ \nu_i) + CO_2(n\ \nu_j) \rightleftarrows CO_2(m+1\ \nu_i) + CO_2(n-1\ \nu_j) + \Delta E \qquad (I.4.13)$$

avec ici $\Delta E = \nu_j - \nu_i$, toujours sous forme d'énergie cinétique. La variation d'énergie des niveaux E_i et E_j est :

$$-\frac{\partial E_i}{\partial t} = h\nu_i\, N_{F,i} \cdot \{CO_2\} \cdot (x_i\, k_{ij} - x_j\, k_{ji}) \qquad (I.4.14)$$

$$-\frac{\partial E_j}{\partial t} = h\nu_j\, N_{F,j} \cdot \{CO_2\} \cdot (x_j\, k_{ji} - x_i\, k_{ij}) \qquad (I.4.15)$$

car les deux molécules CO_2 sont indiscernables après le choc.

IV.2.3.2 - Echange vibration→vibration non symétrique.

Ce sont des réactions du type :

$$X(m\ \nu_i) + Y(n\ \nu_j) \rightleftarrows X(m-1\ \nu_i) + Y(n+1\ \nu_j) + \Delta E \qquad (I.4.16)$$

avec $\Delta E = \nu_j - \nu_i$ sous forme d'énergie cinétique. On a ici :

$$-\frac{\partial E_i}{\partial t} = h\,\nu_i\, N_{F,i} \cdot N_{F,j}\, (x_i\, k_{ij} - x_j\, k_{ji}) \qquad (I.4.17)$$

$$-\frac{\partial E_j}{\partial t} = h\,\nu_j\, N_{F,j} \cdot N_{F,i}\, (x_j\, k_{ji} - x_i\, k_{ij}) \qquad (I.4.18)$$

IV.2.4 - Apport extérieur d'énergie.

L'apport d'énergie fait intervenir les électrons, les ions et les particules excitées électroniquement. Compte tenu de la durée de vie très brève des ions et des états électroniques excités ainsi que leur concentration extrêmement faible par rapport aux particules dans l'état électronique fondamental (concentration relative de l'ordre de 10^{-6} à 10^{-7}), on peut considérer que l'apport d'énergie est surtout dû aux électrons - en négligeant ainsi les stades transitoires par les états ionisés ou excités électroniquement - et envisager le processus d'excitation sous la forme (voir aussi Chapître 3, § II.4.2) :

$$X(n\ \nu_i) + e \rightleftarrows X(n+1\ \nu_i) + e - \Delta E \qquad (I.4.19)$$

$\Delta E = h\,\nu_i$ est la perte d'énergie cinétique de l'électron par choc inélastique. La variation d'énergie du niveau i s'écrit :

$$\frac{\partial E_i}{\partial t} = h\nu_i\, N_{F,i}\, N_e\, (k_{ei} - x_i\, k_{ie}\, I) \qquad (I.4.20)$$

l'indice e étant relatif aux électrons ; I a la valeur :

$$I = \frac{\int_o^R r\, J_o^2 \left(\frac{r}{\Lambda}\right) dr}{\int_o^R r\, J_o \left(\frac{r}{\Lambda}\right) dr} \qquad (I.4.21)$$

où J_o est la fonction de Bessel d'ordre O et $\Lambda = R/2{,}401$ (2,401 est le premier zéro de J_o). Ce terme est la conséquence de l'hypothèse envisagée pour la distribution radiale des électrons.

IV.2.5 - Diffusion radiale des molécules excitées.

Les particules excitées diffusent vers les parois en raison du gradient de concentration créé. On a[42] :

$$-\frac{\partial E_i}{\partial t} = h\nu_i\, N_{F,i}\, x_i\, \frac{\mathcal{D}_i}{\Lambda^2} \cdot \beta_i \qquad (I.4.22)$$

$\mathcal{D}_i$ est le coefficient de diffusion du gaz et β_i le nombre moyen de quanta perdus par diffusion ; β_i dépend de T_i ; il est égal à 1 ou légèrement supérieur à 1. Pour le calcul, nous avons adopté $\beta_i = 1$.

IV.2.6 - Emission spontanée.

Pour une transition optiquement active, on a:

$$X(m\ \nu_i) \rightarrow X(m\text{-}1\ \nu_i) + h\nu_i \qquad (I.4.23)$$

la variation d'énergie de la vibration ν_i est :

$$-\frac{\partial E_i}{\partial t} = \mathcal{A}_i\, N_{F,i}\, x_i\, h\nu_i \qquad (I.4.24)$$

où $\mathcal{A}_i$ est le coefficient d'Einstein pour l'émission spontanée. Les émissions de photons sur les transitions autres que celles correspondant à l'émission d'un quantum ν_i - par exemple, l'émission spontanée de la transition $00°1 \rightarrow (10°0\text{-}02°0)_{II}$ qui fait intervenir l'émission d'un quantum d'énergie $h(\nu_3 - 2\nu_2)$ - ont été négligées en raison de leur faible probabilité (voir en annexe

les valeurs numériques). En fait, seules les relaxations de $CO_2(\nu_3)$ et de CO sont importantes.

IV.2.7 - Emissions stimulée et spontanée sur la transition laser.

Il s'agit de la réaction :

$$CO_2(00°1) \rightleftarrows CO_2\{(10°0\text{-}02°0)_1\} + h\nu \qquad (I.4.25)$$

avec $h\nu = h(\nu_3-\nu_1)$. Nous avons fait intervenir le processus d'émission spontané, qui est faible et pourrait être négligé, pour la cohérence des équations et pour comparer son importance par rapport à l'émission stimulée. On a :

$$-\frac{\partial E_3}{\partial t} = (\mathcal{A}_{31} + B_{31}\, u_\nu)\, N_{F,CO_2}\, x_3\, h\nu_3 - N_{F,CO_2}\, h\nu_3\, B_{13}\, x_1\, u_\nu \qquad (I.4.26)$$

$$-\frac{\partial E_i}{\partial t} = N_{F,CO_2}\, h\nu_i \{u_\nu\, B_{13}\, x_1 - (\mathcal{A}_{31} + B_{31}\, u_\nu)\, x_3\} \qquad (I.4.27)$$

$\mathcal{A}_{31}$, B_{31} et B_{13} sont les coefficients d'Einstein pour la transition laser. u_ν est la densité spectrale d'énergie dans le milieu.

IV.3 - Réactions considérées.

La liste des réactions envisagées est donnée ci-dessous. Les valeurs numériques des constantes de vitesse sont en annexe.

IV.3.1 - Réactions vibration→translation.

$$CO_2(n\ \nu_1) + M \rightleftarrows CO_2(n\text{-}1\ \nu_1) + M + \Delta E \quad (*) \qquad (I.4.28)$$

$$CO_2(n\ \nu_2) + M \rightleftarrows CO_2(n\text{-}1\ \nu_2) + M + \Delta E \quad (*) \qquad (I.4.29)$$

$$CO_2(n\ \nu_3) + M \rightleftarrows CO_2(n\text{-}1\ \nu_3) + M + \Delta E \quad (*) \qquad (I.4.30)$$

$$CO(v) + M \rightleftarrows CO(v\text{-}1) + M + \Delta E \quad (*) \qquad (I.4.31)$$

$$O_2(v) + M \rightleftarrows O_2(v\text{-}1) + M + \Delta E \qquad (I.4.32)$$

IV.3.2 - Réactions vibration→vibration.

$$CO_2(00°1) + M \rightleftarrows CO_2(03^10) + M - \Delta E \quad (*) \qquad (I.4.33)$$

$$CO_2(10°0) + M \rightleftarrows CO_2(02°0) + M + \Delta E \quad (*),(**) \qquad (I.4.34)$$

$$CO_2(00°1) + M \rightleftarrows CO_2(11^10) + M + \Delta E \quad (*) \qquad (I.4.35)$$

(*) : ces réactions sont à envisager pour les deux variétés isotopiques.

(**) : résonance de Fermi

$CO_2(00°1) + CO(0) \rightleftharpoons CO_2(00°0) + CO(1) + \Delta E$ (***) (I.4.36)

$O_2(1) + CO_2(00°0) \rightleftharpoons O_2(0) + CO_2(01°0) + \Delta E$ (*) (I.4.37)

$O_2(1) + CO_2(00°0) \rightleftharpoons O_2(0) + CO_2(00°1) + \Delta E$ (*) (I.4.38)

$CO(1) + O_2(0) \rightleftharpoons CO(0) + O_2(1) + \Delta E$ (*) (I.4.39)

$CO(1) + CO_2(00°0) \rightleftharpoons CO(0) + CO_2(11^10) + \Delta E$ (***) (I.4.40)

IV.3.3 - Excitation par les électrons.

$CO(0) + e \rightleftharpoons CO(1) + e - \Delta E$ (*) (I.4.41)

$O_2(0) + e \rightleftharpoons O_2(1) + e - \Delta E$ (I.4.42)

$CO_2(00°0) + e \rightleftharpoons CO_2(00°1) + e - \Delta E$ (*) (I.4.43)

$CO_2(00°0) + e \rightleftharpoons CO_2(01^10) + e - \Delta E$ (*) (I.4.44)

$CO_2(00°0) + e \rightleftharpoons CO_2(10°0) + e - \Delta E$ (*) (I.4.45)

IV.3.4 - Echange vibration→vibration entre variétés isotopiques.

$^{12}CO_2(00°1) + {}^{13}CO_2(00°0) \rightleftharpoons {}^{12}CO_2(00°0) + {}^{13}CO_2(00°1) + \Delta E$ (I.4.46)

$^{12}CO_2(01^10) + {}^{13}CO_2(00°0) \rightleftharpoons {}^{12}CO_2(00°0) + {}^{13}CO_2(01^10) + \Delta E$ (I.4.47)

$^{12}CO_2(10°0) + {}^{13}CO_2(00°0) \rightleftharpoons {}^{12}CO_2(00°0) + {}^{13}CO_2(10°0) + \Delta E$ (I.4.48)

$^{12}CO(v=1) + {}^{13}CO(v=0) \rightleftharpoons {}^{12}CO(v=0) + {}^{13}CO(v=1) + \Delta E$ (I.4.49)

IV.3.5 - Autres processus.

A ces réactions s'ajoutent la diffusion et les émissions stimulées et spontanées.

IV.4 - Importance des réactions.

En examinant les tableaux 4 et 5 donnant les valeurs des constantes des vitesses de réaction, on peut classer les réactions ci-dessus en trois catégories.

IV.4.1 - Réactions très rapides conduisant à un équilibre local quasi-instantané.

La température que l'on pourrait définir sur les états concernés serait très voisine de la température du gaz. Les constantes de vitesse sont de l'ordre de 10^5 à 10^6 $s^{-1}.torr^{-1}$.

(*) : ces réactions sont à envisager pour les deux variétés isotopiques.
(***) : quatre réactions - idem (*) -

Ce sont les réactions d'échange VV entre variétés isotopiques (I.4.46 à 'I.4.49) et la résonance de Fermi (I.4.34).

IV.4.2 - Réactions rapides, dont le rôle est important pour la réalisation du quasi-équilibre.

Les constantes sont dans une gamme $50\text{-}10^4$ $s^{-1}.torr^{-1}$. Ce sont, par ordre d'importance, les réactions (I.4.29), (I.4.36), (I.4.37) et (I.4.40) - de l'ordre de 10^3 $s^{-1}.torr^{-1}$ -, puis les réactions (I.4.28), (I.4.30), (I.4.35) et (I.4.38) - de l'ordre de 10^2 $s^{-1}.torr^{-1}$.

IV.4.3 - Réactions lentes qui pourraient être négligées dans un modèle simplifié.

Ce sont les réactions (I.4.31), (I.4.32) et (I.4.39). Les constantes de vitesse sont inférieures à 1 $s^{-1}.torr^{-1}$.

En ce qui concerne l'excitation par les électrons, les réactions inverses sont évidemment négligeables.

Les seules émissions spontanées importantes sont la désexcitation de ν_3-CO_2 (454 s^{-1}) et de CO (33 s^{-1}). Les autres pourraient être négligées, de même que l'émission spontanée de la transition laser (0,49 s^{-1}) qui a été conservée pour la comparer avec l'émission stimulée dans un oscillateur.

V - SYSTEME D'EQUATIONS - RESOLUTION.

V.1 - Calcul de l'inversion de population.

En système stationnaire, la variation d'énergie de toute vibration est nulle. On obtient le système d'équations représentant le phénomène en écrivant l'ensemble des réactions :

$$\frac{dE_i}{dt} = \sum \frac{\partial E_i}{\partial t} = 0 \qquad \text{(I.5.1)}$$

la sommation étant faite sur l'ensemble des processus envisagés. Le système d'équations obtenu associé aux équations secondaires du type $N = f(x)$ et $E = f(x)$, comporte neuf équations et neuf inconnues, les x_i .

Le système peut être symbolisé en notation matricielle par $F = 0$ où F est un vecteur colonne à neuf éléments $F_i = \frac{dE_i}{dt}$, et 0 est le vecteur colonne nul de même dimension. Les équations du système secondaire permettent d'éliminer du système principal les N_i et les E_i en n'y laissant subsister comme inconnues que les x_i . On a donc un système non linéaire $F(X) = 0$, où $X = \{x_i\}$.

La résolution directe d'un tel système est impossible mais on peut résoudre le système linéarisé aux dérivés partielles par la méthode de la tangente.

Considérons l'équation non linéaire à une inconnue du type $f(x) = 0$ dont le graphe est représenté par la figure 4. En un point quelconque d'abscisse x_o , l'équation de la tangente est :

$$y_o(x) = f(x_o) + \left(\frac{df}{dx}\right)_{x=x_o} . (x-x_o) \qquad (I.5.2)$$

Cette tangente coupe l'axe des x en x_1 . On cherche alors l'équation de la tangente en x_1 à la courbe $f(x)$. Cette nouvelle droite coupe l'axe Ox en x_2 . On montre facilement que la suite x_o , x_1 , x_2 , .. , x_n converge vers X solution de l'équation $f(X) = 0$, si la courbe est monotone et si on est parti d'un point suffisamment voisin de X. Nous utiliserons cette méthode en résolvant le système aux dérivées partielles et en procédant par itération.

$$F + \left(\frac{DF}{DX}\right) \Delta X = 0 \qquad (I.5.3)$$

$F = (F_i)$ vecteur de dimensions (9,1)

$\frac{DF}{DX} = \left(\frac{\partial F_i}{\partial x_j}\right)$ matrice de dimensions (9,9)

$\Delta X = (dx_i)$ vecteur de dimensions (9,1)

$0 = (0)$ vecteur nul de mêmes dimensions.

On part d'une valeur initiale X_o du vecteur X et on résout le système linéaire :

$$F(X) + \left(\frac{DF}{DX}\right)_{X=X_o} . \Delta X = 0 \qquad (I.5.4)$$

ce qui donne une valeur ΔX_o à ΔX. On fait $X_1 = X_o + \Delta X_o$ et on itère jusqu'à ce que ΔX soit inférieur à la précision désirée. Si la suite X_o , X_1 , X_2 , .. , X_n converge, la valeur de X_n sera considérée comme une solution acceptable si le système physique correspondant est vraisemblable. L'organigramme du programme utilisé est représenté sur la figure 5. Comme valeur initiale de X_o , nous avons pris les valeurs correspondantes au système non excité à la température T du mélange excité. A l'utilisation, le système a toujours convergé vers une solution jugée acceptable. Dans ces

solutions, les températures vibrationnelles de tous les niveaux sont bien supérieures à la température cinétique du gaz comme on devait s'y attendre. Les valeurs numériques intervenant dans le calcul sont données en annexe.

V.2 - Calcul du gain.

Reprenons l'expression du gain de la formule (I.2.4) :

$$\alpha = \frac{\lambda_o^2 A_{si}}{8\pi \eta^2} \frac{2}{\Delta\nu} \left(\frac{\text{Log } 2}{\pi}\right)^{1/2} (N_s - N_i) \qquad \text{(I.2.4)}$$

et considérons plus particulièrement le gain de la raie laser P20 qui a fait l'objet des mesures. Le niveau supérieur laser est $00°1, J' = 19$; le niveau inférieur correspond à $(10°0\text{-}02°0)_I, J=20$. Dans ces conditions on a :

$$N_s = \frac{hc\, B_{00°1}}{kT} (2J'+1)\, N_{001} \exp\left(- F(J')hc/kt\right) \qquad \text{(I.5.5)}$$

et

$$N_i = \frac{hc\, B_{(100\text{-}020)_I}}{kT} (2J+1)\, N_{100\text{-}020)_I} \exp\left(- F(J)hc/kT\right) \qquad \text{(I.5.6)}$$

avec $F(J) = J(J+1)B - D.J^2.(J+1)^2$, énergie de rotation, T la température rotationnelle, B et D les constantes rotationnelles. On a aussi $N_{(00°1)} = N_3$ et $N_{(10°0\text{-}02°0)_I} = N_1$, les indices 1 et 3 ayant le même sens que dans le paragraphe précédent.

$$N_3 = N_o.x_3 = \{CO_2\}\, x_3/Q \qquad \text{(I.5.7)}$$

$$N_1 = N_o.x_1 = \{CO_2\}\, x_1/Q \qquad \text{(I.5.8)}$$

avec :

$$Q = 1 + \frac{x_1}{1-x_1} + \frac{2x_2}{(1-x_2)^2} + \frac{x_3}{1-x_3} \qquad \text{(I.5.9)}$$

Ici, la concentration de CO_2 doit être exprimée en molécules/cm^3. Le calcul de α est donc possible. La valeur de l'élargissement de raie $\Delta\nu$ est donné par :

$$\Delta\nu = \Delta\nu_D + \Delta\nu_P \qquad \text{(I.5.10)}$$

$\Delta\nu_D$ élargissement de raie par effet Doppler et $\Delta\nu_P$ l'élargissement de pression

$$\Delta\nu_D = \frac{2\nu}{c} \left(\frac{2\ kT\ \ \text{Log } 2}{M}\right)^{1/2} \qquad \text{(I.5.11)}$$

Les valeurs numériques utilisées sont en annexe. Le gain α ainsi

calculé est exprimé en Neper/cm. On obtient la valeur en dB/m par la relation :

$$\Gamma_{dB/m} = 1000.\log_{10}e.\alpha_{Np/cm} \qquad (I.5.12)$$

soit

$$\Gamma_{dB/m} = 434.\alpha_{Np/cm} \qquad (I.5.13)$$

V.3 - Calcul de la puissance d'un oscillateur.

On obtient une oscillation lorsquele gain du milieu excité est supérieur aux pertes. A ce moment, la densité de puissance piégée dans la cavité augmente par l'effet de l'émission stimulée ce qui dépeuple le niveau supérieur laser au profit du niveau inférieur. L'inversion de population diminue ainsi que le gain. Le système atteint un état d'équilibre lorsque legain global après un aller et retour dans la cavité est nul. Considérons le schéma simplifié de la figure 6. La courbe représente la variation d'énergie d'un faisceau pendant le trajet ABCDCBAFEFA. Il y a gain le long des portions AB et BA, perte le long de BC, CB, AF et FA, et perte localisée par réflexion en D et E. A l'équilibre on a $I_{A1} = I_{AO}$, ce qui impose :

$$G_{AB} + G_{BA} + P_{BC} + P_{CB} + P_{AF} + P_{FA} + P_D + P_E = O \qquad (I.5.14)$$

En remarquant que $G_{AB} = G_{BA}$, et en désignant par 2P l'ensemble des pertes, le gain résultant G_R s'écrit :

$$G_R = G_{AB} - P = O \qquad (I.5.15)$$

Lorsque le gain résultant est nul, le système oscille de façon stable. Nous avons déterminé la puissance piégée à l'intérieur du laser en déterminant la valeur de u_ν qui annule G_R. Cela nous a permis de tracer les courbes de puissance obtenue avec une excitation et un taux de pertes donnés. Le calcul est le même si on suppose les pertes réparties linéairement le long du milieu actif.

VI - RESULTATS THEORIQUES.

Pour chacun des paramètres étudiés, nous décrirons l'effet général puis nous comparerons qualitativement et quantitativement le cas de $^{12}CO_2$ et celui de $^{13}CO_2$. En outre, il nous a paru intéressant d'indiquer l'influence des paramètres externes - pression initiale, courant et concentration isotopique - sur les

paramètres internes - température du gaz,et température et densité électroniques.

VI.1 - Influence de la pression initiale.

VI.1.1 - Sur le gain.

Comme pour l'étude expérimentale, nous avons fait varier la pression initiale de 0,5 à 7,5 torrs. Cela a été fait pour diverses valeurs du courant pour les deux variétés isotopiques. On peut remarquer que toutes les courbes G=f(p) ont même allure (voir figures 7 et 8). Ces courbes passent évidemment par l'origine. Le gain commence à augmenter avec la pression, presque proportionnellement pourrait-on dire jusqu'à 0,8 torr environ. Puis la courbe s'infléchit pour atteindre un maximum situé à environ 1,2 - 1,5 torr. Ce maximum recule vers les faibles pressions quand le courant augmente. Quand la pression augmente, le gain diminue et s'annule pour une pression initiale de remplissage de l'ordre de 4 torrs. Ensuite le gain est constamment négatif - il y a absorption. La figure 7 représente les courbes théoriques du gain de $^{12}CO_2$ en fonction de la pression pour le gaz carbonique naturel (1,11 % de carbone 13) pour diverses valeurs du courant. La figure 8 donne ces mêmes courbes pour $^{13}CO_2$ dans un mélange enrichi à 96,6 %. On remarque, en comparant ces deux figures, que dans des conditions de pression et de courant identiques, le gain de $^{13}CO_2$ est presque toujours supérieur en valeur absolue à celui de $^{12}CO_2$. Le rapport gain de $^{13}CO_2$/gain de $^{12}CO_2$ est de l'ordre de 1,28. On a porté sur ces courbes l'absorption du gaz non excité (i=o). On constate que pour les fortes pressions les courbes de gain tendent asymptotiquement vers les courbes d'absorption. Cela est normal car la puissance fournie par molécule tend vers zéro quand la pression tend vers l'infini, la puissance volumique étant constante le long d'une courbe.

VI.1.2 - Sur la puissance laser.

La figure 9 montre l'effet de la pression sur la puissance d'oscillation d'un laser dont le taux de pertes serait de 0,7 dB/m. En comparant les courbes de gain (figures 7 et 8) avec les courbes de puissance, on remarque :

a) qu'on n'obtient une oscillation que lorsque le gain du milieu est supérieur au taux de pertes choisi,

b) que la puissance obtenue varie dans le même sens que le gain à partir du seuil d'oscillation choisi.

VI.1.3 - Sur les paramètres internes.

La pression n'a que peu d'influence sur la température du gaz. Pour un courant de 8 mA, la différence de température entre l'axe du tube et la paroi est de 102,89°C pour une pression de 0,5 torr et de 106,33°C pour 7,5 torrs (valeurs calculées). L'écart n'est que de 3,44°C soit une variation relative de 3,4 % environ. En moyenne, on peut dire que l'influence de la pression sur la température du gaz est quasi nulle, inférieure à 0,1 % par torr.

Par contre, la pression a un effet relativement important sur la température électronique et la densité des électrons, c'est-à-dire sur l'énergie moyenne et le nombre des électrons. Cet effet est d'autant plus marqué que la pression est faible. Entre 0,5 et 1 torr, la variation de l'énergie moyenne des électrons est de 8,5 %, elle est de 26 % entre 0,5 et 7,5 torrs (figure 10). L'effet sur la densité électronique est encore plus important (figure 11). La densité électronique diminue quand la pression croît. La variation est de 43,5 % entre 0,5 et 1 torr, et de 89 % entre 0,5 et 7,5 torrs. Cela était prévisible car le produit $T_e.D_e.p$, où p est la pression réelle totale, est proportionnel à l'énergie totale transférée au mélange gazeux, et ne dépend pratiquement que du courant.

VI.2 - Influence du courant de décharge.

VI.2.1 - Sur le gain.

On a représenté sur les figures 12 et 13 l'influence de l'intensité sur le gain. Les courbes correspondantes pour $^{12}CO_2$ (figure 12) et pour $^{13}CO_2$ (figure 13) sont semblables. Les courbes G=f(i) présentent toutes un maximum qui apparaît pour une intensité d'autant plus faible que la pression est élevée. On remarquera également qu'il existe un optimum de gain pour des conditions 1,2 torr - 8 mA pour $^{12}CO_2$ et $^{13}CO_2$.

VI.2.2 - Sur la puissance laser.

Le courant a sur la puissance d'oscillation un effet analogue à celui qu'il a sur le gain (figure 14). Il convient néanmoins de signaler une différence. Pour une pression donnée, le gain décroît à partir d'une certaine valeur du courant alors que la puissance continue à croître encore un peu. Ainsi, à 1,5 torr, le gain est de 1,22 dB/m pour $^{12}CO_2$ (1,56 dB/m pour $^{13}CO_2$) à 6 mA et de 1,18 dB/m (1,49 dB/m) à 8 mA. Cependant, la

puissance émise pour la même pression est de 256 mW (324 mW) à 6 mA et 277 mW (356 mW) à 8 mA. L'inversion relative de population est de 1,78 % (2,01 %) à 6 mA et 1,90 % (2,12 %) à 8 mA en amplificateur. En oscillateur, l'inversion relative est de 1,01 % (0,90 %) à 6 mA et de 1,12 % (1,00 %) à 8 mA, l'inversion relative étant définie comme la proportion du nombre total de molécules $^{12}CO_2$ ou $^{13}CO_2$ en excès dans le niveau supérieur laser par rapport au niveau inférieur laser.

VI.2.3 - Sur les paramètres internes.

L'élévation de température au centre du tube est à peu près proportionnelle au courant c'est-à-dire à la puissance dissipée. En fait, la température croît un peu moins vite que le courant car la conductibilité thermique du mélange augmente avec la température (T = 391°K pour i = 8 mA).

La densité électronique est une fonction linéaire de l'intensité de courant ($1,87.10^{10}$ cm^{-3} pour i = 8 mA). Par contre, l'énergie moyenne des électrons diminue quand i croît (Te = 11980°K pour 1 mA, 10950°K pour 8 mA). Ceci est dû à l'élévation de température du gaz. Les chocs électrons-molécules sont plus nombreux et le libre parcours des électrons est diminué. Les électrons acquièrent donc une énergie plus faible entre deux chocs.

VI.3 - Influence de la concentration isotopique.

VI.3.1 - Sur le gain.

Il est surtout intéressant d'étudier l'influence de la concentration isotopique sur le gain lorsque celui-ci est positif, c'est-à-dire dans des conditions où on pourra éventuellement obtenir une oscillation laser. Pour cette raison, nous nous sommes limités à calculer l'effet de l'enrichissement en carbone 13 pour de faibles pressions où le gain est positif. Les courbes obtenues pour une pression initiale de 1,2 torr sont représentées sur la figure 15. On peut constater qu'en règle générale le gain de $^{13}CO_2$ est supérieur au gain de $^{12}CO_2$ dans des conditions de pression, courant et concentration identiques. D'autre part, on remarquera que l'écart à une loi de proportionnalité du gain à la concentration donnée est positif pour $^{13}CO_2$ - le gain à une concentration donnée est supérieur au gain calculé par proportionnalité - et négatif pour $^{12}CO_2$. Notons également

qu'il y a égalité des gains de $^{12}CO_2$ et de $^{13}CO_2$ pour une concentration voisine de 39,5 %. A cette concentration, le rapport du nombre de molécules $^{12}CO_2/^{13}CO_2$ vaut 1,51. Rappelons que pour les variétés isotopiques presque pures, le rapport G_{13}/G_{12} vaut 1,28 seulement. Il n'y a donc pas seulement un effet dû à la pression.

VI.3.2 - Sur la puissance.

La puissance d'émission d'un laser dont les pertes sont de 0,7 dB/m a été calculée en fonction de la concentration isotopique. La pression initiale est de 1,2 torr. Les résultats du calcul ont été portés sur la figure 16. On constate que la puissance émise par la variété $^{13}CO_2$, quand elle est seule à émettre, décroît moins vite que sa pression partielle, c'est l'inverse pour $^{12}CO_2$. Dans les conditions choisies, $^{12}CO_2$ émet seul jusqu'à un enrichissement en ^{13}C de 35,3 %. Si on augmente la proportion de carbone 13, les deux variétés émettent simultanément jusqu'à 44,9 %. La figure 17 indique les puissances maximales et moyennes émises par les deux variétés entre 35 et 45 % : la puissance maximale est obtenue quand on empêche l'autre variété de laser par blocage de la cavité pour la longueur d'onde correspondante - réseau par exemple -, la puissance moyenne est celle que l'on obtient lorsque les deux molécules émettent simultanément. Au-delà de 44,9 %, seul $^{13}CO_2$ émet.

VI.3.3 - Sur les paramètres internes.

La concentration n'a pratiquement aucun effet sur les températures cinétique et électronique. La variation maximale de température du gaz est de 0,15°C soit 0,1 % à peine. Par contre, le remplacement de la variété naturelle par $^{13}CO_2$ entraine une légère diminution de la densité électronique de l'ordre de 4 %.

VI.4 - Absorption des mélanges non excités.

L'absorption des gaz $^{12}CO_2$ et $^{13}CO_2$ dans les mélanges avant excitation (gaz carbonique pur) et après excitation (CO_2 partiellement décomposé) a été calculé à une température de 288°K correspondant à la température de l'eau du circuit de refroidissement (15°C). Les courbes sont représentées sur les figures 18 (CO_2 naturel) et 19 (CO_2 enrichi à 96,6 % en carbone 13). On remarquera que pour le gaz non décomposé, la courbe s'infléchit

quand la pression croît. Cela est dû à l'élargissement de raie dû à la pression. Pour la même raison, le rapport (absorption après excitation)/(absorption avant excitation) est inférieur à la proportion de CO_2 non décomposé.

CHAPITRE II

PARTIE EXPERIMENTALE

INTRODUCTION.

Notre travail expérimental a débuté par l'étude d'une faible raie d'émission d'un laser à gaz carbonique dans le but de lever un doute quant à son attribution.

Ceci nous a conduits à enrichir en carbone 13 [15] le gaz carbonique introduit dans le laser.

Nous avons ainsi mis en évidence un phénomène sélectif d'émission laser. Cela nous a amené à perfectionner le premier montage et à reprendre les expériences en faisant varier la teneur en carbone 13 du gaz carbonique utilisé. En plus du phénomène sélectif déjà observé, nous avons mis en évidence un phénomène d'émission simultanée des deux variétés isotopiques de CO_2 . Ce travail a été complété par l'étude de l'effet de l'enrichissement du gaz carbonique en oxygène 18.Ces observations sont décrites dans la première partie de ce chapître.

L'étude complète du phénomène décrit étant trop volumineuse compte tenu du nombre important de paramètres, nous nous sommes limités à l'étude du système $^{12}CO_2$-$^{13}CO_2$.

Afin de s'affranchir du phénomène non linéaire que constitue l'oscillation laser, nous avons mesuré le gain en petit signal d'un mélange gazeux comprenant du gaz carbonique enrichi en carbone 13 et les produits de décomposition inévitables en laser scellé.

Le gain d'un tel mélange a été mesuré en fonction des paramètres indépendants mis en cause : pression initiale du CO_2 , intensité du courant continu de décharge, enrichissement en carbone 13. Le résultat de cette étude est décrit dans une deuxième partie. Il y sera décrit également le comportement en oscillateur du tube amplificateur. Les paramètres ont été la pression initiale et l'intensité de décharge pour le CO_2 naturel et fortement enrichi.

Afin de vérifier si le phénomène initialement observé est généralisable à d'autres molécules que le gaz carbonique, et qu'il ne s'agit pas d'un phénomène lié à la nature isotopique des molécules en présence, nous avons entrepris une étude sur le

système N_2O-CO_2 . Les molécules présentent,en effet, des caractéristiques vibrationnelles voisines. L'instabilité du protoxyde d'azote dans une décharge nous a contraints d'effectuer cette étude en flux gazeux - et non plus en tube fermé - et en présence d'azote et d'hélium. Les résultats feront l'objet de la troisième partie de ce travail expérimental.

STRUCTURE GENERALE DES MONTAGES EXPERIMENTAUX.

Les montages expérimentaux utilisés ayant tous une structure identique, nous présentons tout d'abord le schéma simplifié des montages (figure 20). Les montages sont généralement composés de quatre parties distinctes ayant des fonctions différentes :

1) Partie optique : elle est constituée par le tube laser et éventuellement les miroirs.

2) Partie électrique : destinée à l'excitation du milieu gazeux introduit dans le tube laser.

3) Une ligne à vide dont le rôle est multiple : mélange des gaz, mesure des pressions, remplissage du tube laser, prélèvement pour analyse, vidange du tube laser. Elle comprend un groupe de pompage, des réservoirs de gaz, des manomètres et un ensemble de canalisations pour relier les différents éléments.

4) Partie mesure : située optiquement sur le trajet du faisceau laser, cet ensemble peut schématiquement être scindé en deux sous-ensembles : détection et mesure proprement dite.

A ce schéma général peuvent éventuellement s'ajouter quelques éléments extérieurs qui seront regroupés dans une cinquième partie. Les différents montages utilisés seront décrits selon ce schéma général.

PREMIERE PARTIE

EMISSION D'UN LASER CO_2-N_2-He

I - MONTAGE EXPERIMENTAL.

I.1 - Description du montage.

I.1.1 - Le laser (figure 21)

Nous avons adopté pour le laser proprement dit, la configuration avec miroirs externes au tube laser. Le tube est en silice dont le coefficient de dilatation est moindre que celui du pyrex ($0,5.10^{-6}$ pour la silice, contre 3.10^{-6} pour le pyrex entre 0° et 100°)[38]. D'autre part, l'adsorption des gaz par la silice est très faible, alors que le pyrex est susceptible d'adsorber des quantités notables de gaz, ce qui est une cause d'erreur en introduisant un "effet de mémoire" du tube laser. Le tube est fermé par deux fenêtres en chlorure de sodium sous incidence brewstérienne pour une longueur d'onde de 10,6 µm. Le diamètre interne du tube est de 26 mm, la distance des fenêtres est de 0,95 m. La cavité optique est "fermée" par deux miroirs sphériques distants de 1 m ; l'un des miroirs est percé d'un trou coaxial de 5 mm de diamètre, destiné à laisser sortir une partie du faisceau laser de la cavité (couplage avec l'extérieur) ; l'ensemble constituant une cavité quasi confocale. Les avantages d'un tel montage sont les suivants :

- Le système optique est indépendant de l'enveloppe renfermant les gaz et ainsi moins sensible à la dilatation thermique du tube.
- Le système confocal présente des facilités de réglage appréciables par rapport à un ensemble de miroirs plans.
- Une cavité quasi-confocale présente des pertes par diffraction notablement plus faibles qu'une cavité plane[7,31,52,56].

Le tableau 6 permet de comparer les pertes d'un système plan et d'un système confocal dans les mêmes conditions. Pour le système que nous utilisons b = 1 m, a = 12,5 mm, λ = 10,6 µm soit $N = a^2/\lambda l$ de l'ordre de 15. Pour cette valeur, les pertes par diffraction sont quasi nulles pour une cavité confocale, mais sont encore de l'ordre de 0,5 % pour une cavité plane ; cela correspond à une perte supplémentaire d'environ 0,04 dB/m pour notre cavité.

Dans les expériences décrites dans cette première partie ainsi que dans les deuxième et troisième parties, la configuration de l'oscillateur laser sera celle décrite ici. Seules les dimensions ainsi que le processus d'excitation du gaz pourront varier.

Le tube comporte deux électrodes latérales en nickel, distantes de 0,80 m. Le refroidissement est assuré par ventilation forcée à l'air comprimé. Un robinet permet l'introduction et la vidange du mélange du tube laser.

I.1.2 - Excitation du mélange gazeux.

Deux procédés d'excitation du mélange gazeux ont été utilisés ici : l'excitation par couplage HF et l'excitation basse fréquence par décharge électrique.

L'excitation haute fréquence qui nous a permis de mettre en évidence le phénomène d'émission sélective[15] a été abandonnée en raison de ces multiples inconvénients : couplage difficile à stabiliser, coefficient de couplage inconnu...

L'excitation basse fréquence nécessite l'utilisation d'électrodes internes au tube laser, l'excitation étant effectuée par l'énergie des électrons de la décharge. Les électrodes sont montées en série avec une résistance 150 KΩ dans le circuit secondaire d'un transformateur 220 V - 15 KV alimenté en 50 Hz par le point milieu d'un transformateur variable connecté au réseau. La décharge obtenue est remarquablement stable et l'intensité de décharge peut aisément être réglée entre 5 et 20 mA.

I.1.3 - Ligne à vide.

La ligne à vide permet la préparation, l'introduction dans le tube laser, le prélèvement aux fins d'analyse et la vidange du tube laser des mélanges gazeux (figure 21). Le mélange des gaz contenus dans les ampoules 1 à 5 s'effectue dans une chambre de mélange CM avant d'être introduit dans le tube laser. Une partie est prélevée dans l'ampoule A pour être analysée par spectrométrie de masse. La pression est mesurée par un manomètre du type jauge de Pirani. Le rôle de cette jauge est de servir d'indicateur de pression pour les divers remplissages et de contrôler le vide avant introduction des gaz. Le récipient de récupération (VR) est utilisé pour récupérer le gaz carbonique enrichi isotopiquement par piégeage du gaz resté dans les volumes

morts VM. Cela permet d'éviter une trop forte consommation d'un gaz d'un prix élevé.

L'ensemble de la ligne est relié à un système de pompage comportant une pompe à palette Beaudouin type 482 débitant 3,5 m^3/h. Le vide primaire est de l'ordre de 5.10^{-4} torr . Une pompe à diffusion d'huile Beaudouin PDO 60 débitant 65 l par seconde permet d'obtenir dans la ligne un vide secondaire de 10^{-6} torr de pression résiduelle.

La bouteille B6 contient du néon ; elle est utilisée à chaque démarrage de l'installation après une rentrée d'air (accidentelle ou rendue nécessaire par exemple pour le nettoyage des faces NaCl) pour contrôler le bon dégazage du tube laser.

I.1.4 - Appareillage de mesure.

L'appareillage de mesure est placé derrière le miroir percé de la cavité laser. Deux types de mesure ont été effectués.

I.1.4.1 - Mesure de puissance.

Pour mesurer la puissance totale émise par le laser, nous disposons sur le trajet du faisceau une thermopile Volochine (thermopiles différentielles en série) étalonnée par comparaison avec un calorimètre. Le temps de réponse de cette thermopile est de l'ordre de 1 seconde. La mesure est effectuée par lecture sur un millivoltmètre V.

I.1.4.2 - Etude du spectre.

Le faisceau issu du laser est dirigé sur la fente d'entrée d'un spectromètre Perkin-Elmer modèle 13G utilisé en simple faisceau. Le domaine d'utilisation est de 600 à 20.000 cm^{-1} (16,66 µm à 0,5 µm). Il est composé d'une source à filament Nernst porté à 1500°C environ ; la fréquence de modulation est de 13 Hz. Un prisme NaCl de 60° d'angle au sommet, utilisé en déviation constante (montage de Littrow), sert de prémonochromateur. Le monochromateur a une ouverture numérique de f/4,5, la distance focale du miroir étant de 270 mm. Le réseau à échelettes comprend 75 traits par mm et est gravé pour un angle de miroitement correspondant à 800 cm^{-1} (12,5 µm). Les fentes d'entrée du prémonochromateur et du monochromateur sont réglables entre 1/100 mm et 2 mm. Pour des mesures à faible résolution, le monochromateur peut être shunté par un système de miroirs. Le

spectromètre est thermostaté à 35°C pour protéger les matériaux hygroscopiques. Après passage dans le monochromateur, le faisceau est normalement dirigé sur un thermocouple. La mesure est effectuée par détection synchrone du signal à la fréquence de 13 Hz par un amplificateur suivi d'un millivoltmètre enregistreur MECI de 5.000 Ω d'impédance d'entrée (temps de réponse inférieur à 0,5 s).

Pour l'étude des phénomènes rapides, le faisceau peut être dirigé sur un détecteur photorésistant au germanium dopé à l'or, refroidi à l'azote liquide (77°K). Ce détecteur est alimenté par une pile 4,5 V. Le courant est mesuré par un préamplificateur/amplificateur à transistors.L'étude du signal se fait sur l'écran cathodique d'un oscilloscope Tektronix 531. Une caméra Polaroïd permet de photographier les phénomènes. Le temps de réponse du système est inférieur à 100 ns.

I.2 - Utilisation du montage.

I.2.1 - Etalonnages et réglages.

I.2.1.1 - Mesure de pressions partielles et totale.

Le manomètre à jauge de Pirani type LKB 3294 B est étalonné pour l'air ; des courbes de correction fournies par le constructeur pour le CO_2 et l'hélium permettent de déterminer la pression de ces gaz lorsqu'ils sont purs.

I.2.1.2 - Etalonnage du système de mesure.

A) - Etalonnage de la thermopile.

La thermopile a été étalonnée par comparaison de ses indications avec l'élévation de la température d'un calorimètre observée avec le même faisceau laser. La mesure calorimétrique est comparée à l'élévation de température obtenue par effet Joule. Le coefficient de transformation de la mesure de l'indication du millivoltmètre est 0,07 W/mV soit :

$$P_{laser} = 0,07 \times T$$

T étant la tension en mV lue au millivoltmètre.

B) - Etalonnage du spectromètre.

- Etalonnage du prisme : on enregistre des spectres connus (benzène, air, polystyrène).

- Etalonnage du réseau : le Nernst est remplacé par une lampe à mercure, le prisme permet d'isoler la raie verte à 546 nm;

l'étalonnage du réseau se fait en observant le passage des différents ordres de cette raie.

I.2.2 - Préparation du gaz carbonique enrichi en carbone 13.

Pour cette première étude, nous disposions de carbonate de baryum enrichi à environ 55 % en carbone 13. La méthode de préparation utilise la réaction :

$$CO_3Ba + H_2SO_4 \rightleftarrows CO_2 + BaSO_4 + H_2O$$

Pour cela nous avons utilisé le montage suivant (figure 22) : l'ampoule A comporte deux compartiments I et II ; le carbonate, environ 1 gramme, est placé en I, l'acide sulfurique à 66° Baumé est introduit en II, environ 3 cm^3. L'ampoule est placée sur la ligne à vide et un vide secondaire est fait dans l'ensemble A, B1 et B2. Le robinet R_p est alors fermé et l'acide versé par petites quantités sur le carbonate par basculement de l'ampoule A. Le manomètre permet de suivre l'évolution de la réaction. Lorsque celle-ci est terminée, le ballon B1 est refroidi à l'azote liquide, ce qui a pour effet de piéger le gaz carbonique libéré. Les traces d'air sont éliminées par pompage, les traces d'eau par piégeage par un mélange carboglace-acétone à -60°C. L'enrichissement du gaz obtenu est de 54,27 %.

I.2.3 - Méthode expérimentale.

Une série préliminaire d'essais d'oscillation nous a permis de déterminer les conditions optimales de remplissage de notre montage. C'est dans ces conditions qu'ont ensuite été effectuées les études d'effets isotopiques.

Les mélanges ont été effectués de la manière suivante : le gaz carbonique est introduit dans le volume de mélange à la pression désirée puis piégé à l'azote liquide dans le petit volume de récupération VR. On procède de même avec le gaz carbonique naturel qui est introduit à une pression telle que la pression totale en CO_2 soit toujours la même. Cette pression est mesurée sur la jauge de Pirani en laissant se détendre le mélange piégé. La graduation lue est 50, ce qui correspond à 3,3 torrs. Le CO_2 étant de nouveau piégé dans VR, on introduit l'azote à une pression de 2 torrs ; la lecture est faite sur l'échelle étalonnée pour l'air. Le gaz carbonique est détendu dans le volume de mélange qui contient alors environ 3,3 torrs de CO_2 et 2 torrs d'azote.

On introduit alors l'hélium jusqu'à ce que l'aiguille de la jauge soit sur la graduation 85, ce qui correspondrait à 5,3 torrs de pression totale sir le gaz était de l'hélium pur. La pression réelle de l'hélium est connue par analyse du mélange.

On laisse le mélange s'effectuer de façon homogène pendant une heure puis on le détend dans le tube laser. On prélève un échantillon pour analyse. Le tableau 7 reproduit un résultat typique d'analyse. La reproductibilité des mélanges est de l'ordre de 2 % sur les concentrations partielles des gaz. La précision sur la pression totale est de 3 %. La deuxième analyse est celle du mélange après excitation. Le rapport de détente étant de 1,9 , les pressions réelles des gaz dans le laser sont :

CO_2 : 1,7 torr ; N_2 : 1,1 torr ; He : 2,5 torrs

L'erreur sur chaque pression n'excède pas 0,05 torr.

Le robinet du tube laser fermé et le refroidissement mis en marche, on peut alors exciter le milieu gazeux. On ne commence les mesures qu'à partir de la stabilisation de la composition du mélange - stabilisation de la décomposition de CO_2 - et l'équilibre thermique atteint. On peut alors mesurer la puissance et obtenir les spectres d'émission.

II - RESULTATS EXPERIMENTAUX.

II.1 - Enrichissement en carbone 13.

La figure 23 résume les phénomènes observés en fonction de l'enrichissement isotopique. On voit qu'on peut distinguer trois domaines de concentration isotopique : 0 à 34 %, 34 à 40 % et plus de 40 % de ^{13}C.

Les mesures ont été effectuées dans les conditions de pressions suivantes : CO_2 : 1,7 torr ; N_2 : 1,1 torr ; He : 2,6 torrs. Les figures 23 a,b,c,d montrent l'allure des spectres enregistrés à basse résolution dans ces conditions pour des enrichissements en carbone 13 de 1,1 % (CO_2 naturel), 33,6 %, 39 % et 45 % respectivement. Le tableau 8 indique les puissances mesurées en fonction de l'enrichissement pour des conditions identiques (i=10 mA). Pour une concentration de 39 %, on voit qu'on obtient une émission simultanée des deux variétés isotopiques $^{12}CO_2$ et $^{13}CO_2$. La figure 24 montre que si la puissance totale reste à peu près constante, celle émise par chaque variété varie en sens inverse. Ceci est dû aux variations thermiques de longueur de la cavité.

L'étude des spectres à haute résolution (utilisation du réseau) permet de séparer les raies de vibration-rotation de chaque variété isotopique. La figure 25 indique les raies obtenues selon la concentration isotopique en ^{13}C.

Stabilité de l'émission. La figure 26 est un enregistrement de la puissance laser au cours du temps. Les conditions sont les suivantes :

- figure 26 a : CO_2 naturel à basse résolution,
- figure 26 b : CO_2 naturel à haute résolution,
- figure 26 c : CO_2 enrichi à 39 % en carbone 13, enregistrement de la puissance totale d'émission.

Etude avec le détecteur rapide. En substituant un détecteur Ge-Au refroidi à 77°K à la thermopile, on peut étudier les phénomènes en fonction du temps avec une constante de temps brève. Le signal recueilli par le détecteur est comparé au courant sur un écran cathodique. Les photos des figures 27 et 28 montrent les phénomènes observés. On voit que la puissance émise est à peu près proportionnelle au courant tant que celui-ci n'est pas trop grand. Quand le courant augmente, la puissance "décroche". C'est qu'il y a saturation. On vérifie aussi que les deux variétés isotopiques émettent simultanément quand l'enrichissement est de 39 % en plaçant le détecteur sur le trajet du faisceau après traversée du spectromètre. Cette "simultanéité" est établie à l'échelle de la milliseconde environ, correspondant à 5 à 10 fois le temps de réponse du dispositif.

II.2 - Enrichissement en oxygène 18.

L'analyse des spectres est beaucoup plus délicate que pour le carbone 13 pour trois raisons principales :

a) - Il y a en présence trois variétés isotopiques au lieu de deux. De plus, ces molécules sont en équilibre selon la réaction :

$$^{12}C^{16}O_2 + {}^{12}C^{18}O_2 \rightleftarrows 2\,{}^{12}C^{16}O^{18}O \qquad \text{(II.1.1)}$$

dont la constante d'équilibre est voisine de 4. Ainsi, pour un enrichissement isotopique $^{18}O/(^{16}O + {}^{18}O)$ de 50 %, le mélange contient 25 % de $^{12}C^{16}O_2$, 25 % de $^{12}C^{18}O_2$ et 50 % de $^{12}C^{16}O^{18}O$.

b) - Le déplacement isotopique des fréquences de vibration est plus faible que pour $^{13}CO_2$ (voir tableau 2), ce qui rend difficile l'attribution de raies avec une résolution de 0,5 cm^{-1}.

c) - La molécule $^{12}C^{16}O^{18}O$ n'étant pas symétrique, les raies pour J impair existent. L'écart entre deux raies successives est diminué de moitié.

Les résultats d'observation sont résumés sur la figure 29.

DEUXIEME PARTIE

GAIN EN PETIT SIGNAL DU GAZ CARBONIQUE ENRICHI ISOTOPIQUEMENT EN CARBONE 13

I - MONTAGE EXPERIMENTAL.

I.1. - Description du montage.

I.1.1 - Le tube amplificateur.

Le tube utilisé est en pyrex et est refroidi sur la plus grande partie de sa longueur par circulation d'eau froide. Cela permet d'assurer une stabilité supérieure à la ventilation d'air. L'équilibre thermique est plus stable et la paroi est maintenue à la température constante de 15°C. A cette faible température, il n'y a plus de problème de dégazage et il n'est pas nécessaire d'utiliser un tube en silice. Le débit d'eau est suffisant pour que l'échauffement de l'eau soit négligeable.

Le diamètre interne du tube est de 22 mm, sa longueur est de 1,20 m. Les électrodes sont annulaires et coaxiales avec le tube. Elles sont en tantale, métal qui ne réagit pas avec l'oxyde de carbone. La distance inter-électrode est de 1 m. Le tube étant utilisé en amplificateur ne comporte évidemment pas de de miroirs.

I.1.2 - Mode d'excitation.

Les électrodes de tantale sont disposées en série avec une résistance ballast de 2 MΩ et un milliampéremètre dans le circuit secondaire d'une alimentation THT en courant continu Blévin (15 kV, 10 mA). La stabilité est de 0,5 %, la reproductibilité et la précision sont de l'ordre de 3%.

I.1.3 - Ligne à vide (figure 30).

La ligne à vide a été modifiée pour permettre le remplissage soit du tube amplificateur, soit du tube oscillateur source. Elle permet également la préparation des mélanges isotopiques. Quatre bouteilles contiennent les gaz nécessaires : CO_2 naturel, CO_2 enrichi, azote et hélium. Chaque bouteille est en communication avec un volume V_x (x désignant le gaz) délimité par les robinets R_{Px} - de type pointeau - et R_{Dx} . Un manomètre à membrane mesure la pression dans V_x . Les manomètres utilisés sont de marque Edwards type CG3 à capsule manométrique. Leurs

indications sont indépendantes de la nature du gaz, ce qui n'est pas le cas des jauges à ionisation de type Pirani. La gamme de mesure est de 0-20 torrs pour $^{12}CO_2$, $^{13}CO_2$ et l'azote, et de 0-40 torrs pour l'hélium. Ils sont compensés barométriquement. Les robinets R_{Dx} mettent en relation les volumes V_x avec la ligne de remplissage principale. Le robinet R_A permet de remplir le tube amplificateur, le robinet R_O , le tube oscillateur. Une jauge de Pirani permet de contrôler le vide obtenu en amont du groupe de pompage. Une ligne secondaire permet en outre de vider les têtes de remplissage après chaque manipulation de bouteille.

I.1.4 - Dispositif de mesure (figure 31).

I.1.4.1 - Schéma optique.

Le faisceau issu du laser source est séparé en deux par une lame séparatrice en germanium L1. La portion traversant L1 est de nouveau scindée par une autre lame en germanium L2. L'énergie ayant traversé L2 est focalisée par les deux miroirs d'un montage de type Cassegrain, sur la fente d'entrée d'un spectromètre à réseau S. Ce montage permet de limiter les phénomènes de diffraction. Le faisceau réfléchi par L2 traverse une lame compensatrice LC en chlorure de sodium et un filtre également en NaCl placé devant la cellule de référence CR. Le faisceau réfléchi par L1 est dévié par un miroir M dans l'axe du tube amplificateur. Après la traversée de ce dernier, le faisceau pénètre dans la cellule de mesure CM protégée elle aussi des rayonnements parasites par un filtre NaCl.

I.1.4.2 - Spectromètre.

Le spectromètre utilisé est un monochromateur Jobin-Yvon, type M25. Le montage est du type Ebert. Le réseau est un M21 de Jobin-Yvon, gravé pour un angle de miroitement de 27°15' ce qui correspond à une longueur d'onde de 12 µm. Le nombre de traits par millimètre est de 76,32. La détection est assurée par une cellule analogue aux cellules CM et CR.

I.1.4.3 - Système électronique.

Les cellules CM et CR sont des piles thermoélectriques Kipp & Zonen, type CA2. Leur sensibilité sans fenêtre est de 0,16 µV/µW (indications du constructeur). Elles sont reliées électriquement à un commutateur qui délivre le signal référence V_R et le signal différence $V_D = V_M - V_R$. Ces deux

signaux peuvent être enregistrés par un millivoltmètre enregistreur à gammes multiples Kipp & Zonen, type BD5. Les gammes de mesure vont de 20 µV à 100 mV à pleine échelle. Le temps de réponse est inférieur à 0,1 s.

I.1.5 - Source laser.

Le but cherché étant la mesure du gain d'un faisceau laser traversant le milieu amplificateur, il est nécessaire de disposer d'une source de lumière émettant sur la longueur d'onde étudiée. La source la mieux adaptée répondant à la question est un oscillateur laser à gaz carbonique. Ce laser est constitué d'un tube identique au tube amplificateur placé entre deux miroirs sphériques distants de 1,4 m et de 1,5 m de distance focale. Un des miroirs est percé d'un trou de 2 mm de diamètre. Pour des raisons d'encombrement, les tubes amplificateur et oscillateur sont placés parallèlement l'un à l'autre sur un banc en granit de 2,5 m de long. Le laser source est alimenté par l'alimentation basse fréquence utilisée dans la première partie. Le faisceau laser est convenablement dévié par deux miroirs plans pour passer dans l'axe du tube amplificateur. Ce laser est rempli d'un mélange CO_2-N_2-He convenable pour obtenir une émission stable sur la raie étudiée. Pour l'étude du gain de $^{12}CO_2$, le gaz carbonique employé est le gaz naturel alors que pour le gain de $^{13}CO_2$ nous avons utilisé un gaz enrichi à 82 % en ^{13}C qui est suffisant pour garantir une émission sélective de la variété $^{13}CO_2$. Ce laser source a également servi à mesurer la puissance du gaz carbonique pur. Cette mesure permet en effet d'apprécier les pertes de notre laser en les comparant avec les mesures de gain (voir discussion).

I.2. - Utilisation du montage.

I.2.1 - Etalonnage des manomètres.

Les indications des quatre manomètres sont comparées à la mesure de pression fournie par un manomètre différentiel à liquide. Le liquide utilisé est de l'huile pour pompe à diffusion. Sa tension de vapeur est donc négligeable par rapport aux pressions mesurées. La lecture du niveau se fait sur une échelle graduée. La densité de l'huile mesurée par pesée d'un volume connu est de 0,8641 à 20°C. L'erreur sur la courbe d'étalonnage est inférieure à 0,03 torr. L'erreur totale sur une lecture n'excède pas 0,1 torr.

I.2.2 - Etalonnage du spectromètre.

Le spectromètre a été étalonné en utilisant comme source une lampe à vapeur de mercure et un laser hélium-néon. Nous avons noté les ordres successifs (jusqu'au 20e environ) des raies vertes à 546,074 0 nm, jaune 1 à 578,966 nm, jaune 2 à 579,065 4 nm du mercure et la raie rouge 632,817 3 nm du néon.

L'erreur d'étalonnage est inférieureà 0,03 cm^{-1}. La précision de lecture est de $\pm$ 0,04 cm^{-1}.

I.2.3 - Etalonnage des cellules de mesure et de référence.

Pour l'étalonnage des cellules, nous avons mesuré l'énergie émise par un fil résistant alimenté par une pile électrique, l'ensemble étant placé dans une enceinte isolante. La distance entre le fil résistant et l'élément détecteur est de 130 mm pour CR et 140 mm pour CM. Les deux cellules sont connectées au commutateur et à l'enregistreur. Des mesures de V_R et $V_R - V_M$ en fonction de i^2, nous avons pu tracer les courbes du signal en fonction de l'énergie reçue. En effet, l'énergie reçue est égale à $E_R = Ri^2 \times \frac{d\Omega}{4\pi}$; R étant la résistance de la portion de fil interne à la gaine isolante, $d\Omega$ l'angle solide sous lequel est vu l'élément récepteur de la thermopile. Les courbes $V_R = f(i^2)$ et $V_M = f(i^2)$ montrent que les cellules sont linéaires, $V_R/V_M = f(i^2)$ montre que les signaux recueillis par les deux cellules sont proportionnels.

$$d\Omega = \int \frac{d^2 s.\cos\theta}{r^2} \simeq \frac{s}{r^2} \quad \text{car } \cos\theta \text{ est très voisin de 1}$$

$$d\Omega_M = s/140^2 \; ; \; d\Omega_R = s/130^2 \; ; \; s = 2{,}5^2 \cdot \pi$$

Pour une tension appliquée de 20 V, le courant i vaut 1,33 A ; la puissance dissipée Ri^2 est donc de 840 mW. La puissance reçue est donc :

$$P_R = Ri^2 \cdot d\Omega_R = 1{,}06 \text{ mW} \qquad \text{(II.2.1)}$$

$$P_M = Ri^2 \cdot d\Omega_M = 0{,}846 \text{ mW} \qquad \text{(II.2.2)}$$

L'indication mesurée est V_R = 160,6 µV ; V_M = 126,75 µV. Le facteur d'étalonnage est donc :

pour la cellule de référence 0,152 µV/µW

pour la cellule de mesure 0,150 µV/µW

au lieu de 0,16 µV/µW indiqué par le constructeur. Il est à noter que la proportionnalité des mesures et la linéarité des cellules ont plus d'importance que l'égalité des indications pour une même puissance puisque la méthode de mesure est uneméthode d'équilibrage (cf I.2.8 ci-après).

I.2.4 - Mesure des coefficients de transmission et de réflexion des lames de germanium.

Nous avons tracé les courbes de transmission et de réflexion des lames de germanium sous incidence de 45°. Les coefficients de réflexion et de transmission sont respectivement de 0,390 et 0,450 à 945 cm^{-1} - 10,58 µm - (raie P20 de $^{12}CO_2$) et de 0,392 et 0,450 à 897 cm^{-1} - 11,15 µm - (raie P20 de $^{13}CO_2$). Le pouvoir réflecteur des miroirs est de 97 % pour la gamme de longueur d'onde couverte.

I.2.5 - Caractéristiques d'émission du laser source.

I.2.5.1 - Emission de l'espèce $^{12}CO_2$.

Le laser source est rempli d'un mélange de gaz carbonique naturel, azote et hélium. La cavité est réglée au mieux ; le courant d'excitation est choisi pour avoir une puissance de sortie de l'ordre de 50 mW. A cette puissance relativement faible, le spectre d'émission ne comprend qu'une ou deux raies principales. La plus grande partie de l'énergie est émise sur la raie P20 à 944,18 cm^{-1} (10,5912 µm). Le tableau 9 résume les puissances relatives émises sur les raies P16 à P24 par la source $^{12}CO_2$ (lignes (a) et (b)).

Les spectres correspondant aux lignes (a) et (b) ont été enregistrés avec deux remplissages différents du laser source.

I.2.5.2 - Emission de l'espèce $^{13}CO_2$.

On remplace dans le tube oscillateur le gaz carbonique par un mélange fortement enrichi en carbone 13 (82 % environ).

La variété naturellement abondante n'émet pas, et presque toute l'énergie émise est concentrée sur les raies P18 et P20. La ligne (c) du tableau 9 indique les puissances relatives des raies P16 à P24 pour un remplissage de la source $^{13}CO_2$.

I.2.6 - Préparation du CO_2 enrichi.

Nous avons mesuré le gain des deux variétés isotopiques pour des enrichissements en carbone 13 allant de

1,1 % (état naturel) à 96,6 %. Pour obtenir du gaz à l'enrichissement désiré, nous disposions de gaz carbonique naturel en ampoules pyrex de 1 litre sous une pression de 1 atmosphère fournies par Air Liquide, de carbonate de baryum enrichi à environ 55 % et d'une bouteille métallique contenant 0,5 l sous 1 atm de CO_2 enrichi à 96 %.

Nous avons préparé au fur et à mesure des besoins du CO_2 enrichi à 55 % à partir du carbonate parlaméthode décrite ci-dessus (§ I.2.2 - 1ère partie). La préparation du mélange désiré s'est effectuée par piégeage à l'azote liquide de quantités convenables de gaz naturel et enrichi. Un échantillon du mélange est ensuite analysé par spectrométrie de masse La bouteille ainsi remplie est placée sur la ligne à vide en B1 ou B2 et sert à toute la série d'expériences. Lorsque le mélange a été complètement étudié, ce qui reste dans la bouteille est récupéré pour être incorporé à un autre mélange. Le tableau 10 indique pour chaque concentration étudiée, l'enrichissement calculé et celui mesuré (résultat d'analyse). L'écart entre ces deux chiffres permet d'apprécier la précision des lectures aux manomètres et la reproductibilité des remplissages. L'écart moyen est en effet de 0,41 %.

Les principales impuretés dans nos mélanges après excitation sont l'azote (moins de 0,3 %), l'hydrogène (moins de 0,2 %) l'argon (moins de 0,01 %) et des impuretés non identifiées pour moins de 0,02 % (vraisemblablement NO, NO_2 et H_2O).

I.2.7 - Décomposition du gaz carbonique.

I.2.7.1 - Décomposition au cours du temps (voir aussi (11,47)).

Du gaz carbonique introduit dans le tube a été excité un certain temps. Le gaz est ensuite analysé. Cette opération a été répétée pour diverses durées d'excitation. Le graphique de la figure 32 montre l'évolution de la composition du mélange CO_2-CO-O_2 en fonction du temps. On voit que l'état d'équilibre est très rapidement atteint - pratiquement au bout de cinq secondes - et qu'ensuite la composition varie peu.

I.2.7.2 - Décomposition en fonction de la pression.

L'effet de la pression initiale de remplissage sur la composition du mélange à l'équilibre est

résumé par la figure 33. Les chiffres entre parenthèses à côté des points expérimentaux sont les courants d'excitation auxquels ont été soumis les échantillons analysés. Les courbes décrivent au mieux la variation de composition du gaz. On peut constater que la valeur du courant influe peu sur la décomposition.

I.2.8 - Méthode expérimentale.

I.2.8.1 - Remplissage du tube.

Afin d'utiliser les manomètres dans leur domaine de précision optimal, la méthode suivante a été adoptée pour remplir le tube amplificateur : les volumes V_{12} et V_{13} sont remplis à la pression désirée. Pour l'étude du gain de $^{12}CO_2$, le mélange est placé en B2 ; V_{12} et V_{13} sont remplis à 20 torrs (lus aux manomètres M_{12} et M_{13} respectivement). Le reste de la ligne est vidé, puis le gaz est alors détendu dans le tube amplificateur. Un tel remplissage est appelé 20-20. Le remplissage suivant sera 20-18 puis 20-16, ..., 20-0, 18-0, ... jusqu'à 2-0, soit en tout 20 remplissages par mélange étudié. Pour les mesures de gain de $^{13}CO_2$, la bouteille est placée en B1 et les remplissages dénommés 20-20, 18-20, ..., 0-20, 0-18, ..., 0-2.

I.2.8.2 - Mesure des gains.

Le principe consiste à mesurer la variation d'intensité du faisceau ayant traversé le tube amplificateur contenant le gaz non excité quand on excite le tube par un courant donné. On effectue la mesure quasi-simultanée de V_R et V_R-V_M ; la méthode est celle donnant l'erreur de mesure la plus faible car les signaux sont mesurés sur l'échelle du voltmètre la mieux adaptée. Pour cela, on règle en début d'expérience l'orientation de la lame compensatrice LC. On introduit ainsi une légère perte par réflexion et par variation de l'épaisseur de chlorure de sodium traversée. L'angle est choisi pour que $(V_R-V_M)_o = 0$. Le signal à mesurer est petit et peut être amplifié suffisamment pour que la précision soit bonne.

Au moment de l'introduction du gaz, on mesure l'affaiblissement du faisceau ainsi que son augmentation quand on vide le tube en fin d'expérience. On a ainsi une idée dela décomposition du gaz carbonique car seul CO_2 absorbe le faisceau.

II - RESULTATS EXPERIMENTAUX.

II.1 - Présentation des résultats. Précision.

II.1.1 - Principe de la mesure.

Les grandeurs mesurées sont V_R et (V_R-V_M). Soit I_o l'intensité du faisceau laser à la sortie de l'oscillateur source. Nous pouvons calculer l'intensité des faisceaux à leur arrivée sur les cellules CM et CR (voir figure 34).:

$$I_R = I_o.\exp(-k.l_R).t_{Ge}.t_{LC}(\alpha).r_{Ge}.t_F \qquad (II.2.3)$$

$$I_{M,O} = I_o.\exp(-k.l_M).r_{Ge}.r_m.t_F.t_B^{\,2}.X_O \qquad (II.2.4)$$

$$I_{M,i} = I_o.\exp(-k.l_M).r_{Ge}.r_m.t_F.t_B^{\,2}.X_i \qquad (II.2.5)$$

où k est le coefficient d'absorption de l'air (principalement dû au CO_2 de l'air),

l_R et l_M les portions de trajet du faisceau dans l'air depuis la sortie de l'oscillateur jusqu'aux cellules CR et CM respectivement,

t_{Ge} et r_{Ge} les coefficients de transmission et de réflexion des lames de germanium,

$t_{LC}(\alpha)$ le taux de transmission de la lame LC,

t_F , t_B et r_m les coefficients de transmission des filtres, des lames NaCl sous incidence brewsterienne et de réflexion du miroir M,

X_O et X_i représentent l'effet de la traversée du tube amplificateur en l'absence de courant (indice O) et pendant l'excitation (indice i).

Le gain ou la perte subie par le faisceau quand on excite le milieu gazeux s'exprime en dB/m par :

$$G = 10.\log_{10}(I_{M,i}/I_{M,O}) = 10.\log_{10}(X_i/X_O) \qquad (II.2.6)$$

Evaluons X_O et X_i . Quand le gaz est au repos, X_O représente l'atténuation d'un faisceau traversant une longueur L de gaz absorbant :

$$X_O = \exp(-|\kappa|.L) \qquad (II.2.7)$$

$|\kappa|$ étant le coefficient d'absorption de la raie considérée. Quand on fait passer un courant dans le tube, la décharge n'occupe que l'espace inter-électrode D ; sur le reste du parcours L-D, le gaz n'est pas excité et absorbe l'énergie comme précédemment.

$$X_i = \exp\left(-|\kappa|.(L-D)\right).\exp(\gamma.D) \qquad (II.2.8)$$

γ étant le coefficient d'amplification ou d'absorption du milieu excité. Le gain mesuré est donc :

$$G = 10.\log_{10}(X_i/X_o) = 10.\log_{10}\frac{\left(\exp\{\gamma.D-|\kappa|(L-D)\}\right)}{\exp(-|\kappa|.L)} \qquad (II.2.9)$$

$$G = 4,3.\{\gamma.D-|\kappa|.(L-D) + |\kappa|.L\} = 4,3.D.(\gamma + |\kappa|) \qquad (II.2.10)$$

avec G en dB, L et D en mètres, γ et $|\kappa|$ en Neper/m, soit :

$$G = D.(\Gamma + |\Xi|) \qquad (II.2.11)$$

avec Γ et $|\Xi|$ en dB/m.

Dans notre dispositif, D=1 m ; le gain absolu du milieu excité Γ, est donné par la relation :

$$\Gamma = G - |\Xi| \qquad (II.2.12)$$

soit :

$$\Gamma = 10.\log_{10}(I_{M,i}/I_{M,o}) - \frac{10}{L}.\log_{10}(I'_{M,v}/I_{M,o}) \qquad (II.2.13)$$

où $I'_{M,v}$ représente l'intensité du faisceau lorsque l'on vide le tube laser. A ce moment X devient égal à 1 et on a :

$$\frac{10}{L}.\log_{10}(I'_{M,v}/I_{M,o}) = \frac{10}{L}.\log_{10}(1/X_o) = |\Xi| \qquad (II.2.14)$$

Calcul de G.

$$G = 10.\log_{10}(I_{M,i}/I_{M,o}) = 10.\log_{10}(V_{M,i}/V_{M,o}) \qquad (II.2.15)$$

on a :

$$V_{M,i} = V_R + (V_M-V_R)_i = V_R + (V_M-V_R)_o + \left[(V_M-V_R)_i - (V_M-V_R)_o\right] \qquad (II.2.16)$$

$$V_{M,i} = V_{M,o} + \Delta_{o,i}(V_M-V_R) \qquad (II.2.17)$$

$$V_{M,o} = V_R + (V_M-V_R)_o \qquad (II.2.18)$$

soit donc :

$$G = 10.\log_{10}\left(1 + \frac{\Delta_{o,i}(V_M-V_R)}{V_{M,o}}\right) \qquad (II.2.19)$$

Or, LC est réglé de manière à avoir $(V_M-V_R)_o = 0$. Donc :

$$G = 10.\log_{10}\left(1 + \frac{\Delta(V_M-V_R)}{V_R}\right) \qquad (II.2.20)$$

Calcul de $|\Xi| = \frac{10}{L}.\log_{10}(I'_{M,v}/I_{M,O})$ (II.2.21)

Par le même raisonnement, on obtient :

$$|\Xi| = \frac{10}{L}.\log_{10}\left(1 + \frac{\Delta'(V_M - V_R)}{V_R}\right) \qquad \text{(II.2.22)}$$

II.1.2 - Précision des mesures.

L'erreur sur le calcul du gain Γ est la somme des erreurs sur G et $|\Xi|$. Les erreurs faites sont de deux natures :
- erreurs de lecture des tensions sur le millivoltmètre et imprécision de l'appareillage électronique ;
- erreurs dues à la fluctuation de la puissance émise par le laser source pendant la mesure. Cette deuxième source d'erreur a été minimisée en faisant pour chaque détermination un minimum de quatre mesures et en prenant la moyenne des valeurs enregistrées.

L'erreur relative totale sur la mesure de V_R est inférieure à 0,5 % ; l'écart relatif moyen total sur la mesure de ΔV est de l'ordre de 1 %.

Dérivons l'expression du gain G :

$$dG = 10.d\ \log_{10}(u) = 4,3.d\ \log_e(u) = 4,3.\frac{du}{u} \qquad \text{(II.2.23)}$$

avec $u = 1 + \Delta V/V_R$

$$du = \frac{d(\Delta V)}{V_R} - \frac{dV_R.\Delta V}{V_R^2} = \frac{\Delta V}{V_R} \cdot \frac{d(\Delta V)}{\Delta V} - \frac{dV_R}{V_R} \qquad \text{(II.2.24)}$$

Passons aux erreurs en prenant les valeurs absolues :

$$\Delta G = 4,3.\frac{\Delta V}{V_R + V} \cdot (E_\Delta + E_V) \qquad \text{(II.2.25)}$$

E_Δ et E_V étant les erreurs relatives sur ΔV et V_R respectivement. Si le gain n'est pas trop grand, on peut utiliser pour le calcul d'erreurs la formule d'approximation $\log(1+x) \simeq x$. On a donc :

$$G = 4,3.\log_e(1 + \Delta V/V_R) \simeq 4,3.\frac{\Delta V}{V_R} \qquad \text{(II.2.26)}$$

L'erreur relative sur le gain a pour expression :

$$\frac{\Delta G}{G} = E_\Delta + E_V \simeq 1,5\ \%\ \text{environ} \qquad \text{(II.2.27)}$$

Pour les très faibles valeurs du gain, l'erreur est supérieure à 1,5 %. On peut exprimer l'erreur absolue en dB/m en reprenant

l'expression de $dG = 4,3.du/u \simeq 4,3.du$ car ici $u = 1 + \Delta V/V_R$ est très peu différent de 1. L'erreur relative sur V_R est toujours de 0,5 % , ce qui donne dans les conditions normales $V_R \simeq 2mV$ et $dV_R \simeq 1\ \mu V$. ΔV est petit, de l'ordre de 10 µV (gain voisin de 0,023 dB/m). L'erreur $d(\Delta V)$ est voisine de 2 µV. On peut calculer $|du|$:

$$|du| = 2/2000 + 10.10/(2000)^2 \simeq 10^{-3} \qquad (II.2.28)$$

soit $dG \simeq 0,0043$ dB/m $\simeq 0,005$ dB/m.

Nous pourrons donc exprimer le gain G sous la forme :

$$G.(1 \pm 1,5.10^{-2}) \pm 0,005 \text{ en dB/m} \qquad (II.2.29)$$

Erreur sur $|\Xi|$. La valeur de $|\Xi|$ peut être déterminée par trois méthodes :

a)- Mesure directe. C'est la méthode qui vient d'être décrite. On porte les points expérimentaux sur un diagramme pression initiale-perte mesurée. L'écart moyen des points expérimentaux de la courbe moyenne est de 0,02 dB/m.

b) - Mesure indirecte. On mesure la valeur du coefficient d'atténuation avant excitation au moment du remplissage et on tient compte de la décomposition pour calculer l'atténuation due au CO_2 restant après excitation. L'écart moyen ainsi calculé est également de 0,02 dB/m.

c) - Calcul à partir du coefficient d'absorption du CO_2. L'erreur que l'on fait en utilisant cette méthode provient de l'incertitude sur la connaissance de la composition réelle du mélange qui est de l'ordre de 4 % à faible pression et de 2 % à pression élevée. L'erreur absolue correspondante sur $|\Xi|$ est inférieure à 0,005 dB/m à 1,5 torr et ne dépasse pas 0,01 dB/m à 7,5 torrs de pression initiale.

Les résultats de ces trois méthodes seront comparés plus loin(§2.5). La première méthode (méthode directe)a été utilisée pour le calcul de Γ. L'erreur totale de mesure permet d'exprimer Γ sous ma forme :

$$\Gamma_{réel} = \{\Gamma_{calculé}(1 \pm 0,015) \pm 0,025\} \text{ dB/m} \qquad (II.2.30)$$

II.1.3 - Présentation des résultats.

Les paramètres du système qui ont été étudiés sont la pression initiale de remplissage, l'intensité du courant

de décharge et l'enrichissement isotopique en carbone 13. Nous allons décrire successivement quelle est l'influence de chacun de ces paramètres sur le gain Γ des deux variétés isotopiques $^{12}CO_2$ et $^{13}CO_2$.

II.2 - Influence de la pression.

II.2.1 - Sur le gain.

La figure 35 représente l'effet de la pression sur le gain de $^{12}CO_2$ dans le gaz carbonique naturel (1,11 % de ^{13}C), la figure 36 décrit le gain de $^{13}CO_2$ dans un gaz enrichi à 96,56 %. Comme on le voit, les courbes ont même allure, celles de $^{13}CO_2$ ayant une amplitude plus importante que celles de la variété naturelle. Les courbes comportent un maximum situé entre 1,6 et 2,1 torrs ; la pression optimale est d'autant plus faible que le courant est élevé. Le gain, d'abord positif, s'annule pour une pression voisine de 3,5 à 4 torrs et devient ensuite fortement négatif. L'optimum de gain est obtenu à 8 mA-1,8 torr environ.

II.2.2 - Sur la puissance.

La puissance émise par le tube laser utilisé en oscillateur a été mesurée. Les courbes de la figure 37 montrent l'effet de la pression initiale sur la puissance d'émission de $^{12}CO_2$ dans le gaz carbonique naturel pour plusieurs valeurs du courant.

La figure 38 représente les courbes correspondantes pour l'émission de $^{13}CO_2$ dans un mélange à 96,56 %. Dans des conditions identiques, l'émission de $^{13}CO_2$ est généralement la plus forte. L'émission ne commence que pour une pression de 0,6 torr environ. Les courbes de puissance suivent à peu près les variations du gain jusqu'à 3 torrs environ. A cette pression, elles présentent une cassure. Le gain mesuré continue à décroître et devient même négatif, alors qu'on obtient toujours une oscillation laser jusqu'à 4,5 torrs environ. Cette cassure de la courbe de puissance avait déjà été observée dans les mélanges CO_2-N_2 et CO_2-N_2-He lors d'expériences préliminaires en excitation basse fréquence.

II.3 - Influence du courant.

II.3.1 - Sur le gain.

Les courbes du gain en fonction du courant

présentent un maximum pour une intensité d'autant plus faible que la pression est élevée (figures 39 et 40). Pour les faibles valeurs de la pression, ce maximum est en dehors du domaine étudié. On peut estimer par extrapolation des courbes expérimentales que ce maximum se situe vers 10 à 12 mA pour 0,5 torr. Pour 2 torrs, il est situé vers 8,5 mA pour $^{12}CO_2$ et vers 6 mA seulement pour $^{13}CO_2$.

Les figures 41 et 42 montrent deux enregistrements expérimentaux de la mesure de $\Delta(V_M-V_R)$ pour une pression de 1,92 torr pour du gaz carbonique naturel et très enrichi. Les différents pics correspondent à diverses valeurs du courant. La courbe de G en fonction de i est la même que celle de Γ à une constante près (Ξ).

II.3.2 - Sur la puissance.

Les courbes de puissance laser émise par $^{12}CO_2$ et $^{13}CO_2$ pour diverses pressions de remplissage sont représentées respectivement sur les figures 43 et 44. Les courbes présentent un maximum pour une intensité d'autant plus faible que la pression est élevée.

II.4 - Influence de la concentration isotopique.

L'influence de la concentration isotopiques présente surtout un intérêt aux faibles pressions où le gain est positif. L'effet en est décrit sur la figure 45 pour une pression initiale de 2 torrs et sur la figure 46 pour un courant de 6 mA. On voit que les courbes du gain des deux variétés isotopiques se coupent pour un enrichissement compris entre 26 et 31 %, c'est-à-dire pour une valeur plus faible que prévue. On voit également que toutes les courbes du gain de $^{13}CO_2$ ont leur convexité tournée vers le "haut" alors que les courbes relatives à $^{12}CO_2$ tournent leur convexité vers le "bas". L'effet observé n'est donc pas le seul fait de la variation de pression partielle.

II.5 - Absorption des mélanges non excités.

Au moment du remplissage et de la vidange du tube amplificateur, il est possible de mesurer l'absorption du gaz introduit ou extrait. L'absorption mesurée au remplissage est celle due au CO_2 pur. La mesure effectuée à la vidange correspond à l'absorption du CO_2 non décomposé dans le mélange après excitation. Les résultats de ces mesures sont portés sur les

figures 18 et 19. Notons que les courbes d'absorption après excitation ont été utilisées pour le calcul du gain expérimental (c'est la valeur de $|\Xi|$ du § II.1.1 ci-dessus). L'absorption du gaz pur n'est pas proportionnelle à la pression car l'élargissement de raie de pression augmente avec celle-ci.

TROISIEME PARTIE

EMISSION SIMULTANEE DU GAZ CARBONIQUE ET DU PROTOXYDE D'AZOTE DANS UN LASER A FLUX GAZEUX(*)

I - MONTAGE EXPERIMENTAL.

I.1 - Description du montage.

I.1.1 - Le tube laser.

Le tube laser (figure 47) est en pyrex. Le refroidissement est assuré par circulation d'eau. Le diamètre intérieur du tube est de 20 mm. Le tube est fermé à une extrémité par un miroir interne de 3 m de rayon de courbure. L'autre extrémité comporte une fenêtre en chlorure de sodium sous incidence de Brewster. La longueur du tube est de 2,1 m. Il est muni de deux électrodes latérales distantes de 1,9 m. Le mélange gazeux est introduit à une extrémité et est pompé à l'autre. La cavité optique est fermée par un miroir plan externe. Un diaphragme de 10 mm de diamètre limite l'étendue du faisceau. La longueur de la cavité optique est de 2,4 m. Une jauge de Pirani peut être branchée sur le tube pour contrôler le vide initial.

I.1.2 - Excitation du mélange gazeux.

Les électrodes sont reliées à une alimentation THT continue 10 kV, 100 mA par l'intermédiaire d'une résistance de 8,2 kΩ. Une résistance de 10 MΩ en parallèle avec le tube assure la stabilité du régime de décharge.

I.1.3 - Ligne à vide.

La ligne à vide comporte deux parties distinctes, l'une en amont du tube laser, l'autre en aval.

I.1.3.1 - Partie amont.

Les bouteilles contenant les gaz sous pression sont reliées à une chambre de mélange. Un détendeur suivi d'une vanne réglable Edwards à pointeau pour ultravide règle le débit de chaque gaz. Ce débit est mesuré par un manomètre

---

* Nous tenons à remercier très vivement M. le Professeur L. HENRY (Laboratoire de Spectroscopie Moléculaire, Faculté des Sciences de Paris) qui a bien voulu mettre à notre disposition l'appareillage de son laboratoire pour ces expériences, M. R. CAPITINI pour son active collaboration, ainsi que MM. L. DOYENNETTE et G. CHIEZE pour leur aide très précieuse.

Edwards type CG3 0-760 torrs placé avant la chambre de mélange. Après mélange, les gaz sont introduits dans le tube laser.

I.1.3.2 - Partie aval.

A l'autre extrémité du tube laser, les gaz sont extraits par une pompe Alcatel type 890PL assurant un débit de 50 m^3/heure. Un prélèvement de gaz peut être fait à la sortie de la pompe. Un réservoir ballast placé entre le tube et la pompe évite qu'il n'y ait un gradient de pression trop élevé le long du tube laser.

I.1.4 - Détection et mesure.

Le couplage optique de la cavité avec l'extérieur est assuré par la fenêtre NaCl qui ferme le tube. Le faisceau réfléchi sur cette lame est modulé à 10 Hz puis focalisé par une lentille en chlorure de sodium de 40 mm de focale sur la fente d'entrée d'un spectromètre Perkin-Elmer 12G comportant un réseau à 75 traits par mm. Les fentes d'entrée et de sortie ont été réglées à 280 µm. La détection est faite par un thermocouple dont le signal une fois amplifié est enregistré sur un enregistreur Meci double voie.

I.2 - Utilisation du montage et étalonnage.

I.2.1 - Méthode expérimentale.

Le montage que nous avons utilisé était en état de fonctionnement. Nous n'avons pas eu à refaire les réglages. Nous avons également utilisé la courbe d'étalonnage existante du spectromètre. La résolution obtenue avec la largeur de fente choisie (280 µm) est de 0,3 cm^{-1}. Pour l'ensemble des expériences, les pressions d'hélium et d'azote mesurées en amont de la chambre de mélange ont été de 300 torrs et 240 torrs respectivement. Le courant d'excitation est stabilisé à 25 mA. Ces conditions nous avaient été signalées comme les plus favorables à l'oscillation de N_2O.

Nous avons d'abord pris le spectre d'émission des mélanges ternaires $CO_2/N_2/He$ et $N_2O/N_2/He$ afin de repérer les raies d'émission. Puis nous avons étudié le mélange quaternaire $CO_2/N_2O/N_2/He$ en faisant varier les pressions partielles de CO_2 et N_2O. Quelques prélèvements du mélange ont été effectués après traversée du tube laser excité. Ces échantillons ont été analysés par spectrométrie de masse.

I.2.2 - Etalonnage des pressions.

Le montage ne permet pas la mesure des pressions absolues des gaz le long du tube laser. D'autre part, les indications des manomètres ne permettent pas de déterminer directementla composition relative du mélange introduit ni évidemment la composition du mélange après excitation. En effet, les appareils utilisés ne sont pas des débitmètres mais des manomètres. Leurs indications ne peuvent être comparées car en dynamique la pression qu'un gaz exerce sur la paroi du tube où il circule dépend de la viscosité du gaz et du régime d'écoulement,laminaire ou turbulent. Néanmoins, en supposant que pour un même gaz la variation de l'indication du manomètre varie linéairement avec le débit, on peut à l'aide des analyses d'échantillons tracer une courbe d'étalonnage sommaire pour CO_2 et N_2O. Ceci suppose que le régime d'écoulement dans le tube où setrouve le manomètre reste le même quelle que soit la pression lue.

L'utilisation de ces courbes permet d'avoir une assez bonne mesure du rapport $N_2O/(N_2O+CO_2)$ pour les diverses expériences effectuées. Le tableau 11 donne les valeurs de ce rapport ainsi qu'une évaluation de l'erreur. Ces chiffres sont relatifs au mélange ayant traversé le tube pendant les enregistrements. Les proportions sont donc celles du mélange excité et tiennent compte des décompositions de CO_2 et N_2O.

II - RESULTATS EXPERIMENTAUX.

II.1 - Emission des mélanges ternaires.

La figure 48 est un enregistrement du spectre d'émission de CO_2 dans un mélange $CO_2/N_2/He$. La pression lue au manomètre CO_2 est de 60 torrs. Le spectre d'émission de N_2O dans un mélange $N_2O/N_2/He$ est représenté sur la figure 49. La pression lue au manomètre N_2O était de 60 torrs.

La figure 50 représente les niveaux vibrationnels de N_2O concernés par l'effet laser. Le tableau 12 donne la valeur des longueurs d'onde de la transition $00°1 \rightarrow 10°0$ pour une partie de la branche $P^{(25,39,58)}$.

II.2 - Emission des mélanges quaternaires.

En faisant varier le débit de CO_2 et de N_2O, nous avons observé avec les mélanges quaternaires $CO_2/N_2O/N_2/He$ le même phénomène qu'avec les mélanges $^{12}CO_2/^{13}CO_2/N_2/He$. Le relevé

des puissances émises selon la proportion de N_2O nous a permis de tracer les courbes de la figure 51. On a porté la puissance relative émise par chaque molécule en fonction du rapport $N_2O/(N_2O+CO_2)$. Quand la proportion de N_2O dans le mélange est faible, seul CO_2 émet. Dès que la proportion de N_2O atteint une valeur de 20 % environ, le spectre enregistré contient des raies des deux molécules. Il y a donc émission simultanée. Ceci s'observe jusqu'à une proportion de 69 %. A partir de là, seul le protoxyde d'azote émet.

Ceci démontre bien que le phénomène n'est pas dû à la nature isotopique des molécules mais seulement aux propriétés vibrationnelles voisines telles que les mécanismes qui réalisent l'inversion de population nécessaire à l'effet laser pour une molécule, sont aussi valables pour l'autre et sont capables de réaliser simultanément une inversion de population sur les deux molécules.

Un point particulier mérite d'être noté en ce qui concerne ces mélanges quaternaires. Nous avons pu constater que la présence d'une faible proportion de l'un des gaz - proportion trop faible pour obtenir l'émission de ce corps - stabilisait une raie d'émission particulière de l'espèce émissive. Ainsi une proportion de CO_2 inférieure à 30 % stabilisait à une forte puissance l'émission de la raie P16 de N_2O (925,03 cm^{-1} - 10,8104 µm). Alors que l'émission sur les raies autres que P16 est fluctuante, la variation d'intensité de la raie P16 est de l'ordre de 1 %, ce qui correspond environ à la stabilité globale de l'installation. La figure 52 montre les variations comparées des raies P16 et P24 au cours du temps.

De même, une proportion de 10 à 20 % de N_2O dans le gaz carbonique stabilise de façon spectaculaire la raie P16 (947,70 (947,70 cm^{-1} - 10,552 µm de CO_2).

CHAPITRE III

DISCUSSION

I - COMPARAISON THEORIE-EXPERIENCES.

Les courbes théoriques et expérimentales ont la même allure. On peut donc dire que le système théorique décrit de manière satisfaisante la réalité. On peut cependant noter quelques différences.

I.1 - Effet de la pression.

Les courbes du gain en fonction de la pression sont très voisines pour des pressions supérieures à 2,5 torrs environ, les courbes théoriques étant généralement supérieures de 0,1 à 0,15 dB/m. Quand la pression diminue, les courbes qui étaient parallèles s'écartent fortement. Les courbes expérimentales présentent un maximum vers 2 torrs, les courbes théoriques vers 1,3 torr seulement (figures 53 et 54).

D'autre part, à des pressions de l'ordre de 0,5 torr, le gain calculé est encore important alors que la mesure donne une valeur très faible. Il semble que cela soit dû à la désexcitation sur les parois, qui n'est pas envisagée dans le calcul. Ce phénomène aurait donc une importance non négligeable pour des pressions inférieures à 2,3 torrs environ.

La comparaison entre la puissance mesurée et celle calculée est également satisfaisante ; l'ordre de grandeur est le même et les courbes ont même allure à l'exception de la "cassure" des courbes expérimentales déjà signalée. Nous avons choisi de faire le calcul théorique avec une perte de 0,7 dB/m (au lieu de 0,28 dB/m évalué expérimentalement) (cf § III.2 ci-après) de manière à ce que la valeur maximale du gain résultant G_R soit à peu près la même pour le calcul (environ 1,45 - 0,7 = 0,75 dB/m) et pour l'expérience (environ 1,03 - 0,28 = 0,74 dB/m).

I.2 - Effet de la concentration isotopique.

Comme on l'a vue précédemment, les courbes du gain en fonction de l'enrichissement en carbone 13 relatives aux deux variétés isotopiques se coupent entre 26 et 31 % pour les courbes expérimentales, entre 37 et 39 % pour les courbes théoriques.

La cause possible de cet écart est la valeur adoptée pour les coefficients d'Einstein de la transition laser de $^{13}CO_2$ qui est probablement plus grande que celle relative à $^{12}CO_2$.

II - VALIDITE ET LIMITATIONS DE LA THEORIE.

Pour effectuer le calcul du gain, nous avons été contraints de faire certaines hypothèses simplificatrices. Il est intéressant de connaître l'effet semi-quantitatif de ces simplifications pour déterminer les limites d'emploi du modèle proposé. Nous allons reprendre ces hypothèses et justifier leur choix.

II.1 - Hypothèse d'harmonicité des vibrations.

Cette hypothèse est nécessaire à la poursuite du calcul. Elle suppose que le niveau comportant deux quanta à une énergie double de l'énergie du niveau à un seul quantum, et que la population qui s'établit à l'état quasi stationnaire est donnée par :

$$N_{ji} = N_{1i}.\exp(-hj\nu_i/kT_i) \qquad \text{(III.2.1)}$$

T_i étant une température fictive vibrationnelle caractéristique de la vibration ν_i . L'écart entre la solution du système harmonique et la réalité du système anharmonique a été étudié par E.R. FISHER et R.H. KUMMLER dans le cas d'un gaz pur[29] et d'un mélange binaire[30].

Dans le cas du gaz pur, les auteurs ont calculé le rapport entre la population n_{ja} - nombre de molécules comportant j quanta dans le cas anharmonique - et n_{jB} dans l'hypothèse d'un quasi équilibre de Boltzmann. Le tableau ci-dessous est le résultat du calcul de la population et de l'énergie totales dans le mode ν_i .

	Cas anharm.	Boltzmann	(anh.)/Boltzmann
N_i	$1,460.10^{16}$	$1,513.10^{16}$	0,966
$\frac{E_i}{h\nu}$	$2,094.10^{16}$	$2,114.10^{16}$	0,990

Ce tableau correspond à une température du gaz de 330°K et à une température vibrationnelle de 1895°K (azote), ce qui est assez voisin des conditions expérimentales de notre étude.

Comme on le voit, la population totale est surestimée de 3,3 % et l'énergie totale de vibration n'est surévaluée que de 1 %.

Pour les mélanges binaires une étude analogue des mêmes auteurs a montré que le résultat du calcul harmonique pour une réaction d'échange VV entre CO et N_2 était à peu près le même que dans le cas anharmonique. L'écart à la solution harmonique est encore plus faible que dans le cas d'un gaz pur et ceci en raison de l'écart d'énergie qui existe entre les niveaux des deux molécules.

En résumé, nous pouvons dire que le choix de l'hypothèse d'harmonicité des vibrations entraine une surestimation des grandeurs calculées dans une proportion toujours inférieure à 5 %, qui peut être estimée en moyenne à 1 %. Quand le gain calculé est grand en valeur absolue on a :

$$G \propto (N_i - N_s)$$

surestimé de 1 % soit de l'ordre de 0,01 dB/m. On voit donc que l'erreur systématique est faible.

II.2 - Hypothèses sur la répartition électronique.

Nous avons fait deux hypothèses concernant les électrons ; l'une sur la distribution radiale, l'autre sur la distribution énergétique.

II.2.1 - Distribution radiale des électrons.

La distribution radiale des électrons est bien celle considérée dans le domaine étudié[19]. Cependant, comme l'excitation des niveaux vibrationnels se fait aussi un peu par chocs avec les ions, nous devons considérer dans cette discussion la répartition radiale des ions. Les ions diffusent beaucoup moins vite que les électrons, et à une vitesse dépendant de la charge de l'ion. La figure 55 représente une répartition radiale possible des ions positifs et négatifs dans la décharge. On voit qu'au centre, il y a accumulation d'ions positifs qui diffusent moins vite. Cet écart à une loi en $J_0(2,4\ r/R)$ peut créer au centre de la décharge une région où l'inversion de population est plus grande que prévue. Cet effet augmente avec la pression. Il est peut-être la cause de la "cassure" des courbes expérimentales de puissance laser (cf chapître II, Deuxième partie et § III.2 plus loin).

II.2.2 - Distribution énergétique des électrons.

La température électronique T_e caractérise l'énergie moyenne $\bar{E}_e$ des électrons pour une répartition maxwellienne des vitesses. Elle n'est en fait qu'une grandeur fictive liée à l'énergie totale des électrons. Autrement dit, une population d'électrons ayant une répartition de vitesse non maxwellienne mais ayant une énergie moyenne égale à $\bar{E}_e$ aurait la même énergie totale $N_e.\bar{E}_e$, N_e étant le nombre total d'électrons. Dans notre modèle, la distribution énergétique des électrons a seulement une influence sur les vitesses des réactions d'échange d'énergie entre électrons et molécules. L'élévation de température n'est fonction que de la puissance totale de la source électrique.

Les études expérimentales et théoriques ont montré[2,18,63,65] que la distribution s'écartait fortement d'une distribution de Maxwell comme on le voit sur la figure 56. La courbe en trait interrompu est une distribution de Maxwell, celle en trait continu est le résultat de mesures dans une colonnes positive d'azote à 1,8 torr. Pour tenir compte de ces résultats où le nombre d'électrons de forte énergie est fortement réduit par rapport à une distribution de Maxwell, nous avons utilisé pour calculer les vitesses d'excitation électronique une distribution dN(E) isomorphe de la courbe b, l'énergie moyenne étant prise égale à $\bar{E}_e$. Le tableau ci-dessous est le résultat du calcul de ces constantes de vitesse pour les deux distributions dans les conditions suivantes : pression initiale 2 torrs, courant 6 mA, température du gaz 370,1°K, température électronique 9357°K.

Vibration	$CO_2(\nu_1)$	$CO_2(\nu_2)$	$CO_2(\nu_3)$	CO	O_2
	s^{-1}	s^{-1}	s^{-1}	s^{-1}	s^{-1}
k_{ei} (Maxwell)	0,45	0,44	122,1	196,9	21,5
k_{ei} (expérience)	0,09	0,09	151,0	162,0	26,8

On voit donc qu'une distribution de Maxwell défavorise nettement le niveau supérieur laser. Cependant l'apport d'énergie sur les niveaux "hauts" (ν_3 de CO_2 et CO) est à peu près le même pour une distribution de Maxwell (97,87 %) que pour la distribution considérée (97,53 %). L'écart n'est en effet que de 0,3 %. De plus, le cas envisagé pour le calcul est plus proche de la réalité[64].

II.3 - Hypothèse sur la température.

L'hypothèse de la distribution radiale de la température est liée dans une certaine mesure à celle sur la distribution électronique[50]. En effet, nous avons supposé que la densité de puissance était de la forme :

$$P(r) \propto J_0(2,4\ r/R)$$

Le domaine de validité de cette hypothèse est donc à peu près le même que celui de la distribution radiale des électrons, légèrement plus grand car la thermalisation tend vers une loi en fonction de Bessel. On peut donc affirmer que dans le domaine pression-courant étudié cette hypothèse est valable.

II.4 - Mécanismes considérés.

II.4.1 - Valeur des constantes de vitesse.

Les vitesses mises en équation correspondent à des réactions du type :

$$\{m\ \nu_1\ ,\ n\ \nu_j\} \rightleftarrows \{(m-1)\ \nu_i\ ,\ (n+1)\ \nu_j\} + \Delta E \qquad \text{(III.2.2)}$$

où les expressions entre crochets représentent l'état du système avant et après l'échange, la constante de vitesse concernant l'ensemble des valeurs de (m,n) possibles.

Les données bibliographiques portent apparemment sur des réactions du type :

$$(\nu_i) \rightleftarrows (\nu_j) + \Delta E \qquad \text{(III.2.3)}$$

où seule la valeur (m=1,n=0) semble être prise en compte. Montrons qu'en fait les mesures expérimentales considèrent involontairement la contribution des niveaux supérieurs. L'étude expérimentale se fait généralement en suivant la décroissance (ou la croissance) de la différence de population de deux niveaux - le plus souvent avec m=0 et n=1 - après une excitation impulsionnelle. La population du niveau d'énergie $h\nu_i$ diminue par relaxation selon la réaction (III.2.3), mais à cet effet s'ajoutent les relaxations des niveaux supérieurs d'énergie $mh\nu_i$ vers le niveau $h\nu_i$. La constante expérimentale est donc la sommation des décroissances. Elle représente bien la relation (II.2.2).

Pour CO_2, ceci n'est pas totalement exact en raison de la combinaison possible de plusieurs modes de vibration. Cependant, compte tenu de la faible population des niveaux d'énergie supérieure à 5000 cm^{-1} (au-delà de 00°2), on peut considérer

valable l'approximation faite.

II.4.2 - Excitation électronique.

Comme de nombreux auteurs[33,34,35,46,62,66,85,86], nous avons supposé que l'apport d'énergie sur les niveaux de vibration était le seul fait des chocs inélastiques avec les électrons. Cela se justifie par le fait que les vitesses de réactions avec les espèces ionisées ou excitées électroniquement sont de plusieurs ordres de grandeurs inférieures à celles des réactions électrons-molécules[53]. Ceci est principalement dû à la vitesse des "grosses" particules qui est petite par rapport à la vitesse des électrons.

II.4.3 - Désexcitation sur les parois.

Ce mécanisme qui ne doit pas être confondu avec la diffusion n'a pas été envisagé dans nos équations. Il est en effet très difficile de le mettre en équation. D'autre part, il existe très peu d'études à ce sujet[49]. Une molécule excitée est susceptible de se désexciter par choc sur la paroi avec une probabilité qui dépend entre autres de la nature et de l'état de la surface. S'il est difficile d'évaluer l'effet exact de ce phénomène, on peut néanmoins estimer dans quelles conditions il est susceptible de devenir prépondérant.

Si la probabilité de désexcitation par choc est égale à l'unité, le phénomène entraine une décroissance exponentielle de la population de molécules excitées situées à une distance d de la paroi avec une constante de temps de l'ordre de $\tau = d^2/L_i.\bar{v}_i$ où L_i est le libre parcours moyen et $\bar{v}_i$ la vitesse moyenne des molécules. Un rapide calcul donne $\tau \propto 2$ ms pour O_2 et 4 ms pour CO_2 avec d = 10 mm , p = 0,5 torr et T = 360°K. Les valeurs pour p = 7,5 torrs sont environ dix fois plus fortes . Ce processus est donc susceptible d'avoir une importance d'autant moins négligeable que la pression est faible. Le gain aux très faibles pressions risque d'être surestimé. La comparaison avec les résultats peut aider à situer la limite en-dessous de laquelle on ne pourra plus négliger la désexcitation sur les parois.

II.5 - Equilibre rotationnel.

Ayant déterminé la population de chaque mode de vibration, le gain théorique a été calculé en supposant que les niveaux de rotation étaient en équilibre de Boltzmann à la température cinétique du gaz. Ceci suppose :

- que la vitesse de relaxation des états rotationnels est grande par rapport aux autres constantes de vitesse. Cette condition est vérifiée car on a $k_{rot} \sim 10^7$ $s^{-1}.torr^{-1}$ ($1,1.10^7$ pour ν_3 de CO_2)[16,23,44] environ dix fois plus grand que k_{ii}* ($1,36.10^6$ pour k_{33}*) et au moins 100 fois plus grand que les autres constantes k .
- que la répartition rotationnelle n'est pas affectée par l'émission laser[24]. Ceci est vrai pour la mesure du gain en petit signal mais ne l'est plus en oscillateur où les niveaux rotationnels des raies laser sont fortement perturbés.

Le calcul du gain est donc correct à cet égard, mais celui de la puissance ne l'est que pour un laser émettant sur toutes les raies d'une branche. Compte tenu des populations réelles des niveaux de rotation on peut considérer le calcul valable pour un laser émettant sur les transitions P12 à P30.

II.6 - Comparaison gain-puissance.

Nous avons vu que dans certaines conditions le gain diminuait alors que la puissance augmentait quand le courant augmentait. Montrons que cela est normal. Examinons pour cela l'effet de la température sur le gain pour une même inversion de population des niveaux vibrationnels. Reprenons l'expression du gain de la relation (I.1.11) :

$$\alpha = \frac{\lambda_o^2 A_{si}}{8\pi D^2} \frac{2}{\Delta\nu} \left(\frac{Log\ 2}{\pi}\right)^{1/2} (N_s - N_i) \qquad (I.1.11)$$

Les seuls termes dépendants de la température sont $\Delta\nu$, N_s et N_i .

$$N_s = \frac{hc}{kT} B_{00°1} (2J'+1) N_{00°1} \exp\left(- F(J')\ hc/kT\right) \qquad (III.2.4)$$

$$N_i = \frac{hc}{kT} B_{(10°0-02°0)_I} (2J+1) N_{(100-020)_I} \exp\left(-F(J) hc/kt\right) \qquad (III.2.5)$$

Le tableau ci-dessous donne les valeurs du terme.:

$$H = B\ (2J+1)\ \exp\left(- F(J)\ hc/kT\right), \qquad (III.2.6)$$

pour J = 19 et 20, T = 369°K (6 mA) et 392,9°K (8 mA) et pour les deux variétés isotopiques.

		6 mA	8 mA
$^{12}CO_2$	H_s	8,515	8,809
	H_i	8,452	8,778
$^{13}CO_2$	H_s	8,515	8,810
	H_i	8,445	8,771

On a :

$$\alpha \propto \frac{1}{\Delta\nu} \cdot \frac{1}{T} (N_3 H_s - N_1 H_i) \qquad \text{(III.2.7)}$$

N_1 est environ la moitié (oscillateur) ou le tiers (amplificateur) de N_3. L'erreur commise en confondant H_s et H_i est inférieure à la moitié ou au tiers de l'écart relatif entre H_s et H_i pour une température donnée soit environ 0,2 %. Avec cette approximation il reste :

$$\alpha \propto \frac{1}{\Delta\nu} \cdot \frac{1}{T} (N_3 - N_1) \qquad \text{(III.2.8)}$$

Pour une même inversion de population $N_3 - N_1$, le gain est proportionnel à :

$$K(T) = \frac{1}{\Delta\nu} \cdot \frac{1}{T} \qquad \text{(III.2.9)}$$

Le tableau ci-dessous donne les valeurs de $\Delta\nu$, T et K(T) pour 6 et 8 mA.

		6 mA	8 mA	Variation relative
$^{12}CO_2$	$\Delta\nu$(MHz)	69,92	72,45	
	T(°K)	369,51	392,85	
	$K(T).10^5$	3,87	3,51	- 9,25 %
$^{13}CO_2$	$\Delta\nu$(MHz)	66,36	68,78	
	T(°K)	369,51	392,85	
	$K(T).10^5$	4,08	3,70	- 9,25 %

Pour une même inversion de population le gain diminue de 9,25 % quand le courant passe de 6 à 8 mA. Or, dans ces conditions, l'inversion de population augmente de 6,6 % pour $^{12}CO_2$ (5,3 % pour $^{13}CO_2$) dans l'amplificateur et de 10,4 % (10,6 %)

dans l'oscillateur. Le résultat global est une diminution de 3,3 % (4,5 %) en amplificateur et une augmentation de 1,2 % (1,4 %) dans l'oscillateur. Le calcul exact donne -3,3 % (-4,9 %) et +8,2 % (+9,8 %) respectivement. La différence assez importante pour l'oscillateur provient de ce que le système n'est plus linéaire.

On voit donc que cette anomalie apparente est due à l'influence de la température sur le gain.

III - CRITIQUE EXPERIMENTALE.

III.1 - Mesure expérimentale du gain.

Le gain G mesuré a été obtenu par la formule :

$$G = 10.\log_{10}(I/I_o) \qquad \text{(III.3.1)}$$

Il est donc lié à la nature de I_o . Nous avons vu que le spectre d'émission de la source laser utilisée comprenait, outre la raie P20, d'autres raies moins importantes. L'intensité I_o est donc la somme des intensités des raies P_J .

$$I_o = \sum_J I_{o,J} \qquad \text{(III.3.2)}$$

Après traversée du milieu amplificateur, nous aurons :

$$I = \sum_J I_{o,J} \exp(\alpha_J) = I_o \exp(G') \qquad \text{(III.3.3)}$$

avec :

$$\alpha_J = \frac{\lambda_J^2 A_{31}}{8\pi} \frac{2}{\Delta\nu_J} \left(\frac{\text{Log } 2}{\pi}\right)^{1/2} (N_{3,J-1} - N_{1,J}) \qquad \text{(III.3.4)}$$

En ne considérant que l'élargissement Doppler, on a :

$$\alpha_J \propto \lambda_J^3 \{N_3(2J-1) \exp[-U(J-1)] - N_1(2J+1) \exp[-U(J)]\} \qquad \text{(III.3.5)}$$

avec :

$$U(J) = \frac{hc}{kT} [J(J+1)\ B - J^2(J/1)^2\ D] \qquad \text{(III.3.6)}$$

Le tableau ci-après donne les valeurs relatives de α_J pour J variant de 16 à 24 dans le cas de $N_3 >> N_1$ et dans le cas $N_3 = N_1$, la température étant de 400°K. Dans le premier cas, on a :

$$\alpha_{1,J} \propto \lambda_J^3 (2J-1) \exp[-U(J-1)] \qquad \text{(III.3.7)}$$

Dans le second :

$$\alpha_{2,J} \propto \lambda_J^3 \{(2J-1) \exp[-U(J-1)] - (2J+1) \exp[-U(J)]\} \qquad \text{(III.3.8)}$$

Dans le tableau $R_{1,J}$ et $R_{2,J}$ valent :

$$R_{1,J} = 100 \left(\frac{\alpha_{1,J} - \alpha_{1,20}}{\alpha_{1,20}} \right) \qquad \text{(III.3.9)}$$

$$R_{2,J} = 100 \left(\frac{\alpha_{2,J} - \alpha_{2,20}}{\alpha_{1,20}} \right) \qquad \text{(III.3.10)}$$

J	$\propto \alpha_{1,J}$	$R_{1,J}$ %	$\propto \alpha_{2,J}$	$R_{2,J}$ %
16	$2,607.10^{-8}$	-4,48	$-3,934.10^{-10}$	-2,47
18	$2,700.10^{-8}$	-1,08	$-4,559.10^{-11}$	-1,19
20	$2,729.10^{-8}$	0	$2,796.10^{-10}$	0
22	$2,701.10^{-8}$	-1,06	$5,706.10^{-10}$	1,07
24	$2,620.10^{-8}$	-4,04	$8,185.10^{-10}$	1,97

On voit que l'écart par rapport au gain $\alpha_{1,20}$, qui correspond à des valeurs positives importantes (0,5 à 1 dB/m) est compris entre +2 % et -4,5 % de cette valeur soit en valeur absolue une erreur comprise entre 0,02 dB/m et -0,045 dB/m si toute l'énergie était émise sur P24 ou P16. Dans les conditions de l'expérience, l'erreur est inférieure à 0,005 dB/m et pourra être négligée.

III.2 - Comparaison gain-puissance.

En comparant les courbes expérimentales de gain (figures 35 et 36) et de puissance émise (figures 37 et 38) en fonction de la pression, on peut déterminer de façon approximative le taux de pertes apparent de notre laser. Il est en effet égal au gain correspondant au seuil d'émission laser. En examinant les courbes pour les faibles valeurs de la pression on trouve une valeur de (0,28 $\pm$ 0,05) dB/m. Vers les pressions voisines de 3 à 4 torrs, l'examen des courbes à forte intensité confirme ce chiffre. En se servant du schéma de la figure 6 on peut évaluer les pertes pour un aller-retour du faisceau : il y a deux réflexions sur les miroirs et quatre traversées de lame NaCl sous incidence de Brewster. Le coefficient de réflexion des miroirs

est de 97 % soit une perte de $P_R = 10.\log_{10}(0,97) = 0,132$ dB pour le miroir plein et de 0,220 dB pour le miroir percé soit au total 0,352 dB. Sous incidence brewstérienne le faisceau ne subit pas de perte par réflexion. Il y a seulement absorption dans l'épaisseur traversée de l'ordre de 1 % (e = 1 cm) soit 0,176 dB pour les quatre passages. Les pertes dans l'air sont négligeables. Si on tient compte de l'absorption par le gaz non excité on a une perte supplémentaire de 0,4 m . 0,05 dB/m = 0,02 dB. Les pertes totales s'élèvent à 0,548 dB.

La distance inter-électrodes est de 1 m, ce qui fait un trajet de 2 m pour un aller-retour. Le gain est donc de (0,56 $\pm$ 0,10) dB. La condition de seuil d'oscillation gain-pertes est vérifiée puisqu'on a :

$$G = 0,56 \pm 0,10 \sim 0,55 = P \qquad \text{(III.3.11)}$$

Pour une intensité faible (1 à 3 mA) et une pression de 3,5 à 4,5 torrs on obtient encore une émission laser alors que le gain mesuré est inférieur à 0,28 dB/m et parfois négatif. Le phénomène exposé dans le § II.2.1 de ce chapître pourrait expliquer cette anomalie. Il se peut, en effet, que le gain moyenné sur l'étendue du faisceau de mesure soit faible alors que le gain au centre de la décharge reste supérieur aux pertes. L'observation de la décharge à faible courant et pression élevée montre une certaine striction du plasma qui se concentre dans l'axe du tube.

III.3 - Comparaison des divers systèmes expérimentaux.

Les quatre systèmes étudiés nous permettent d'avoir une bonne idée du phénomène d'émission sélective ou simultanée par les deux, ou plus, espèces chimiques présentes dans le tube oscillateur.

Le système "CO_2 enrichi en ^{18}O-N_2-He" présente des difficultés d'interprétation en raison de l'interpénétration étroite des bandes d'émission qui rend problématique l'attribution certaine des raies sans un spectromètre à très haute résolution. De plus cette interpénétration induit surement une résonance particulièrement intense entre les niveaux concernés.

Sur le plan expérimental il reste cependant possible de comparer les trois autres systèmes :

- système A : CO_2 enrichi en ^{13}C-N_2-He
- système B : $^{12}CO_2$-$^{13}CO_2$
- système C : CO_2-N_2O-N_2-He.

Bien que les conditions n'aient pas été identiques, nous pouvons faire les remarques suivantes.

Pour les trois systèmes, le mélange pour lequel il y a égalité des grandeurs mesurées pour les deux molécules en présence correspond toujours à un enrichissement inférieur à 50 % de la variété ayant ses niveaux placés le plus bas.

Dans le système A, ce point correspond à un enrichissement en carbone 13 de 37 % en moyenne ; il est de 29 % pour le système B ; pour le système C, la proportion de N_2O est de l'ordre de 45 %. Il semble donc que la molécule dont le niveau est le plus bas soit favorisée, ce qui est prévisible puisque l'échange d'énergie V → V se fait préférentiellement vers les bas niveaux.

Dans le cas de l'oscillation laser - ou lorsque le gain est nettement positif dans un amplificateur - la population du niveau supérieur laser est beaucoup plus grande que celle du niveau inférieur. Sa variation a donc plus d'effet surle phénomène. Examinons les résonances intéressant particulièrement ces niveaux pour les trois systèmes (figure 57).

Le système A possède un niveau de plus que le système B : celui de l'azote à 2330,72 cm^{-1}. La transition radiative $N_2(v=1) \rightarrow N_2(v=0)$ est interdite. Ce niveau ne se désexcite que par chocs. D'autre part, la section efficace d'excitation électronique est du même ordre de grandeur que celle relative à CO. Sa population est de ce fait importante. Le transfert vers $^{12}CO_2$ est plus rapide que vers $^{13}CO_2$ malgré la position favorable du niveau de $^{13}CO_2$ plus bas que celui de l'azote en raison de la résonance plus marquée pour $^{12}CO_2$-N_2 (ΔE = -18,44 cm^{-1}) que pour $^{13}CO_2$-N_2 (ΔE = 47,2 cm^{-1}). Ce transfert d'énergie de N_2 vers CO_2 , qui est très efficace, explique que le point d'équilibre soit plus favorable à $^{12}CO_2$ en présence d'azote (système A - 37 % de ^{13}C soit 63 % de ^{12}C) que sans azote (système B - 29 % de ^{13}C soit 71 % de ^{12}C).

En ce qui concerne le système C, le même raisonnement appliqué à CO_2 et N_2O explique que le pourcentage d'équilibre observé (45 % de N_2O soit 55 % de CO_2), soit plus près de 50 % qu'on pourrait s'y attendre, le niveau ν_3 de N_2O étant encore plus bas que celui de $^{13}CO_2$ (2223,75 cm^{-1} au lieu de 2283,5 cm^{-1}). On attendrait plutôt une valeur inférieure à celle du système A. Un autre phénomène intervient : la molécule N_2O n'est pas

symétrique comme CO_2 et la fonction d'onde vibration-rotation n'est pas dégénérée. Les éléments de la matrice $|\underset{\sim}{\mu}|$ sont tous non nuls. Les niveaux de rotation sont peuplés pour toute valeur de J, alors que seuls les niveaux J impairs sont peuplés pour CO_2, ν_3. Le gain, étant proportionnel à $N_s - N_i$, est pour N_2O, environ la moitié de ce qu'il serait pour CO_2 avec la même inversion de population de vibration. Autrement dit, pour avoir un même gain, on doit avoir pour N_2O une inversion double de celle nécessaire à une molécule symétrique ayant les mêmes fréquences de vibration. Le pourcentage correspondant au point d'équilibre d'un tel système peut être évalué à 45/(2.0,45 + 0,55) = 31 %. Cette valeur est bien inférieure aux 37 % du système A.

Le système CO_2 enrichi en ^{14}C-N_2-He correspondrait assez bien à ce cas dans la mesure où les niveaux ν_3 de $^{14}CO_2$ (2225,7 cm^{-1}) et de N_2O (2223,75 cm^{-1}) sont très proches.

IV - GENERALISATION DU MODELE THEORIQUE.

Le modèle théorique présenté pour le système $^{12}CO_2/^{13}CO_2$ ne fait pas appel fondamentalement à la nature isotopique des molécules présentes. Il est donc applicable non seulement à des systèmes comme $^{12}CO_2/^{14}CO_2$, $^{13}CO_2/^{14}CO_2$, mais également à $CO_2/N_2O/N_2$ en gardant le même système d'équations à 9 inconnues.

Le système d'équations représentant le système physique CO_2 enrichi en oxygène 18 comporterait 14 inconnues au lieu de 9 : 3 pour chaque variété de CO_2 (soit 9), 2 pour CO et 3 pour O_2. L'addition d'azote oblige à introduire une quinzième inconnue.

De même pour le système CO_2 enrichi en ^{13}C-N_2-He, qui, outre une dixième inconnue - la population vibrationnelle de N_2 - ferait intervenir un certain nombre de réactions supplémentaires.

Le dernier système étudié, CO_2-N_2O-N_2-He, est celui qui se rapprocherait le plus du modèle présenté. En effet, nous avons 3 vibrations pour CO_2 , 3 pour N_2O , 1 pour CO , 1 pour N_2 et 1 pour O_2. Il faudrait cependant tenir compte des réactions V→T par choc avec l'hélium.

En fait, le système d'équations et le programme d'exploitation sur ordinateur résultant sont directement utilisables pour les systèmes physiques $^{12}CO_2$-$^{14}CO_2$ et CO_2-N_2O-N_2. Il suffit de remplacer les données numériques concernant $^{13}CO_2$ et ^{13}CO par celles relatives à $^{14}CO_2$ et ^{14}CO ou N_2O et N_2 respectivement.

Malheureusement, les données bibliographiques sur N_2O et $^{14}CO_2$ sont encore trop fragmentaires pour que nous ayons pu faire le calcul[70,84,95].

D'autre part, il serait intéressant pour utiliser le modèle à basse pression d'étudier la désexcitation sur les parois des molécules vibrationnellement excitées. Sur le plan théorique, nous proposons d'inclure dans les équations des termes de la forme :

$$\frac{\delta E_i}{\delta t} = k_{i,paroi} \cdot \frac{1}{p} \cdot F(E_i) \qquad \text{(III.4.1)}$$

p étant la pression totale, $k_{i,paroi}$ une constante dépendant de i et de la nature de la paroi et $F(E_i)$ une fonction de l'énergie dans le mode i dont la forme reste à préciser.

CONCLUSION

L'utilisation de molécules de gaz carbonique dans un laser CO_2-N_2-He nous a fait découvrir un phénomène d'émission sélective ou simultanée des variétés en présence.

Ce phénomène présente plusieurs aspects remarquables. En considérant le mélange $^{12}CO_2$-$^{13}CO_2$ ou des mélanges isotopiques analogues, nous pouvons dire que l'émission sélective d'une variété dans le mélange représente, à notre connaissance, le seul cas signalé actuellement d'effet isotopique sélectif à 100 %. L'émission d'une molécule n'est pas proportionnelle à sa concentration relative dépendant des conditions expérimentales.

Un autre aspect intéressant de ce phénomène est la possibilité d'obtenir une émission simultanée des deux molécules. Cette simultanéité a été vérifiée expérimentalement à une échelle de temps de l'ordre de la milliseconde. Nous avons vu que dans les conditions expérimentales les réactions prépondérantes pour la réalisation de l'inversion de population avaient des constantes de vitesse de l'ordre de 50 à 10^4 $s^{-1}.torr^{-1}$. Les temps de relaxation principaux du système sont donc compris entre 10^{-2} et 10^{-4}s. Il est donc vraisemblable que le temps de relaxation global du système soit de l'ordre de 10^{-3} s.

Dans ces conditions, nous pouvons affirmer que la simultanéité des émissions est établie pour toute échelle de temps.

Comme l'a montré l'étude expérimentale d'un laser CO_2-N_2O-N_2-He, le phénomène étudié n'est pas seulement de nature isotopique mais peut être obtenu avec des molécules chimiquement différentes. Il est bien évident qu'il sera d'autant plus difficile d'obtenir une émission simultanée que les deux molécules auront des caractéristiques vibrationnelles différentes.

Le modèle théorique développé pour le système isotopique $^{12}CO_2$-$^{13}CO_2$ s'est révélé satisfaisant. Les résultats du calcul du gain théorique sont en très bon accord avec les mesures expérimentales pour des pressions pas trop faibles. Une amélioration pourrait être apportée en faisant intervenir la désexcitation sur les parois.

Le calcul du gain permet de prévoir qualitativement a priori le comportement d'un oscillateur avec une bonne

approximation. D'autre part, la méthode utilisée pour calculer la puissance d'un oscillateur a fourni des résultats très voisins des mesures expérimentales.

Cette méthode, qui permet de prévoir la densité de puissance à l'intérieur de l'oscillateur, ne permet cependant pas de prévoir quantitativement la puissance émise simultanément par chaque variété. Rappelons en effet que le calcul de l'équilibre d'un oscillateur accordé simultanément sur deux fréquences fait intervenir des non-linéarités du second ordre que nous n'avons pu faire intervenir.

D'autre part, le caractère non isotopique de notre modèle théorique est évident ce qui en autorise l'extension à des systèmes non isotopiques tels que CO_2-N_2O-N_2.

Sur le plan des applications, outre l'intérêt de disposer une source cohérente sur deux longueurs d'onde simultanément, l'utilisation de la fréquence de battement des deux émissions peut également fournir une source cohérente dans le domaine des hyperfréquences.

A N N E X E

VALEURS NUMERIQUES UTILISEES POUR LE CALCUL THEORIQUE.

I - CALCUL DE LA TEMPERATURE.

L'expression qui donne la température au centre du tube laser est :

$$T = \frac{(A^2 + 4\,\gamma\,\Phi)^{1/2} - A}{2\,\gamma} \qquad (A.1)$$

avec $K = A + \gamma T$

$\Phi = 0{,}128.E.i + K_{paroi}.T_{paroi}$

$K_{paroi} = A + \gamma T_{paroi}$

$T_{paroi} = 288°K$

La conductibilité d'un mélange gazeux est donnée par la formule[42] :

$$K_{mel} = \sum_{i=1}^{n} \frac{K_i}{1+\sum_{j=1}^{n} \phi_{ij} \frac{Pj}{Pi}} = \sum_{i=1}^{n} \frac{K_i}{\sum_{j=1}^{n} \phi_{ij} \frac{Pj}{Pi}} \qquad (A.2)$$

avec :

$$\begin{cases} \phi_{ij} = \dfrac{1{,}065}{2\sqrt{2}} \left(1 + \dfrac{M_i}{M_j}\right)^{-1/2} \left[1 + \left(\dfrac{K_i^\circ}{K_j^\circ}\right)^{1/2} \left(\dfrac{M_i}{M_j}\right)^{1/4}\right]^2 \\ \phi_{ii} = 1 \end{cases} \qquad (A.3)$$

et :

$$K_i^\circ = \frac{15\,R}{4\,M_i}\,\eta_i \qquad (A.4)$$

où K_i est la conductivité thermique du gaz i pur,

p_i et p_j les pressions partielles des gaz i et j,

M_i et M_j les masses moléculaires de i et j,

R la constante des gaz parfaits,

η_i la viscosité du gaz i ; $\eta_i = a_i + b_i\,T$.

p_i/p_j est indépendant de T ; cherchons quelle est la variation de ϕ_{ij} avec T :

$$\phi_{ij} \propto \left[1 + \left(\frac{M_j\,\eta_i}{M_i\,\eta_j}\right)^{1/2} \left(\frac{M_i}{M_j}\right)^{1/4}\right]^2 \qquad (A.5)$$

$$\phi_{ij} \alpha \left[1 + \left(\frac{\eta_i}{\eta_j} \right)^{1/2} \left(\frac{M_i}{M_j} \right)^{-1/4} \right]^2 \qquad (A.6)$$

En remplaçant les valeurs de η_i , η_j , M_i et M_j on constate que dans le cas le plus défavorable (CO_2-O_2), la variation relative de ϕ_{ij} est inférieure à 1 % pour ΔT = 100°K, ce qui est négligeable. On peut donc poser :

$$K_{mel} = A + \gamma T = \sum_i \frac{A_i + \gamma_i T}{\sum_j \phi_{ij} \frac{P_j}{P_i}} \qquad (A.7)$$

soit

$$A = \sum_i \frac{A_i}{\sum_j \phi_{ij} \frac{P_j}{P_i}} \qquad (A.8)$$

et

$$\gamma = \sum_i \frac{A_i}{\sum_i \phi_{ij} \frac{P_j}{P_i}} \qquad (A.9)$$

Les valeurs numériques nécessaires au calcul sont dans le tableau ci-dessous[38,48].

Grandeur (unité)	$^{12}CO_2$	$^{13}CO_2$	^{12}CO	^{13}CO	O_2
A_i ($\mu W.cm^{-1}.°K^{-1}$)	-81,373		23,9448		30,3164
γ_i ($\mu W.cm^{-1}.°K^{-2}$)	0,828125		0,747559		0,777344
M_i (g)	44,01	45,01	28,01	29,01	32,00
a_i (μpoise)	38,524		66,5391		79,8504
b_i (μpoise.$°K^{-1}$)	0,389796		0,4375		0,428024

En prenant pour les molécules contenant ^{13}C les mêmes valeurs que pour la molécule correspondante avec ^{12}C, on commet une erreur n'excédant pas 1 % sur A et γ, mais dont l'incidence sur T est pratiquement nulle.

II - CALCUL DE LA TEMPERATURE ELECTRONIQUE.

L'équation de base :

$$\sqrt{x}.e^{x} = 1{,}16.10^{7}.C_j.p^2.R^2 \qquad (I.3.18)$$

est résolue numériquement par approximations successives. Dans cette équation, R = 1,1 cm, p pression du gaz en torr et C_j une constante dépendant du gaz telle que :

$$C_j^2 = \frac{a_j^* \sqrt{V_i}}{\mu_j^+.p} \qquad (A.10)$$

Les valeurs numériques sont celles du tableau ci-dessous[19,38].

Grandeur (unité)	CO_2	CO	O_2
a_j^*	0,315	0,318	0,246
$\mu_j^+.p$	638	835	995
V_i (volts)	13,769	14,01	12,2

III - CALCUL DU CHAMP REEL.

Le champ réel est plus faible que le champ appliqué à cause de la densité de charge qui fait écran. La valeur de E n'intervient nullement dans la suite du calcul. Nous l'avons néanmoins calculé en utilisant la relation[19] :

$$E = \frac{2\sqrt{2}}{(\pi)^{1/4}\, e} \cdot \sqrt{fi}\, \frac{T_e}{L_e} \qquad (A.11)$$

avec $k = 1{,}38.10^{-16}$ erg.s^{-1}, $e = 1{,}602.10^{-29}$C,

- T_e la température électronique,
- L_e le libre parcours moyen des électrons = $4\sqrt{2}$. L_i
- L_i libre parcours moyen des molécules,
- f_i un facteur dépendant du gaz i. On a :

$$L_i = (n_i.\pi.d_i^2)^{-1} \qquad (A.12)$$

avec

$$n_i = L_o.\{i\}/760 \qquad (A.13)$$

et

$$d_i^2 = d_{\infty i}^2.(1 + T_i'/T) \qquad (A.14)$$

- L_o est le nombre de Lockchmidt = $2{,}68726.10^{19}$ cm^{-3},
- $d_{\infty i}$ et T'_i sont des caractéristiques des molécules.

Quant à f_i, on peut le calculer à l'aide de la relation :

$$f_i = 200\ pL_e\ (V_i + Z\ V_e)\ \frac{eV_i}{kT_e}\ \exp\left(-\frac{eV_i}{kT_e}\right) \qquad (A.15)$$

où V_e est le premier potentiel d'excitation électronique de la molécule et Z le nombre moyen d'excitations par ionisation. La valeur de Z a été prise égale à 1. Les autres valeurs numériques sont dans le tableau ci-dessous.

Grandeur (unité)	CO_2	CO	O_2
$d_{\infty i}$ (Å)	4,62	3,78	3,62
T'_i (°K)	239,7	100	127
V_e (volts)	5,7	6,01	4,47

Pour l'ensemble des expériences, le champ réel calculé est voisin de 2 $V.cm^{-1}$.

IV - CONSTANTES DE VITESSE DES REACTIONS V→V et V→T.

Nous avons pu trouver dans la littérature une abondante documentation sur les constantes de vitesses intervenant dans notre calcul. Pour certaines réactions, nous avons trouvé une étude complète en fonction de la température ; pour d'autres, des valeurs numériques à différentes températures. Pour ces dernières, nous avons interpolé en utilisant des lois analogues à celles de réactions similaires. Lorsque nous ne disposions que de valeurs à une seule température, nous avons supposé que l'effet de la température était le même que pour des réactions analogues mieux connues. Enfin, pour certaines réactions, notamment celles où interviennent des molécules comportant ^{13}C, le calcul théorique a été entrepris par analogie.

IV.1 - Constantes de vitesses connues.

Les réactions de relaxation V→T sont généralement bien étudiées. De l'ensemble de la bibliographie effectuée, nous pouvons conclure que les vitesses de réactions varient avec la

température selon une loi du type :

$$\text{colog}_{10}(k) = A + B.T^{-1/3} + \text{colog}_{10}(Z_c) \qquad (A.16)$$

où A et B sont des constantes dérivées des études expérimentales, et $Z_c = N/(22400.760)$ - N étant le nombre d'Avogadro $6{,}02.10^{23}$. Notons que la plupart des résultats expérimentaux sont en accord avec la théorie Sharma-Brau[81] ou avec la théorie Schwartz-Slawsky-Herzfeld[80]. Les valeurs numériques extraites des données expérimentales sont énumérées ci-dessous.

Constante de vitesse	A	B	Références et remarques
$k_{10}(^{12}CO_2)$	11,2889	21,10	(8) (41) (69)
$k_{10}(^{12}CO)$	10,8905	23,1	(8)
$k_{10}(O_2)$	10,8905	23,1	(8)
$k_{20}(^{12}CO_2)$	11,1752	20,62	(41) (44)
$k_{20}(^{12}CO)$	7,2738	37,6	(44)
$k_{20}(O_2)$	7,2738	37,6	(60)
$k_{30}(^{12}CO_2)$	10,7576	21,6	(41) (90)
$k_{30}(O_2)$	10,8197	23,61	(73) (94)
k_{12}	7,0979	24,94	(41) (90)
k_{32}	12,3225	13,55	(8) (41) (90)
$k_{c(1,2)}$	9,6472	25,99	(90)
$k_{oO}(^{12}CO_2)$	7,5380	65,0	(90)
$k_{oO}(^{12}CO)$	7,702	68,2	(90)
$k_{oO}(O_2)$	7,49	71,5	(20) (90)
$k_{30}(^{12}CO)$	10,995	23,61	(94) analogie avec $k_{30(O_2)}$
$k_{cO}(^{12}CO_2)$	9,5735	70,0	(*) (90)
$k_{cO}(^{12}CO)$	9,5735	70,0	(*) (90)
$k_{cO}(O_2)$	9,5735	70,0	(*) (90)
k_{co}	13,6949	23,61	(**) (90)
k_{o2}	9,2244	25,99	(90)

(*) : constantes prises égales à celles de la désexcitation de l'azote.

(**) : on a supposé que l'effet de la température était le même que pour k_{30}.

Certaines constantes de vitesse répondent mieux à d'autres lois de variation. C'est le cas notamment de $k_3(1,2)$, k_{33}^* (échange d'énergie interisotopique)[87,88], et k_{3c}[88,90] pour lesquelles nous avons adopté :

$$\text{colog}_{10}(k_{3(1,2)}) = A + B.T^{1/3} \qquad (A.17)$$

avec A = 1,44337 et B = 0,5362.

$$k_{33}^* = -1{,}637.10^6 + 2{,}13.10^7.T^{-1/3} \qquad (A.18)$$

et

$$k_{3c} = 2350 + 12{,}25.T \qquad (A.19)$$

IV.2 - Autres constantes de vitesse.

Les autres constantes de vitesse concernant des réactions entre molécules contenant du carbone 13 sont très peu étudiées. Pour déterminer leur valeur, nous avons utilisé la théorie décrite par Melander[59]. La constante de vitesse d'une réaction du type :

$$A + B + \ldots \rightarrow M + N + \ldots \qquad (A.20)$$

est donnée par :

$$k_c = \frac{\prod Q^\circ(\text{produits})}{\prod Q^\circ(\text{réactifs})} \exp(-\Delta E/RT) \qquad (A.21)$$

où Q° est la fonction de partition de la molécule :

$$Q^\circ = Q_{\text{translation}} \cdot Q_{\text{rotation}} \cdot Q_{\text{vibration}} \cdot 1/V$$

$$= \frac{(2\pi\, MkT)^{3/2}}{h^3} \cdot \frac{g_{el} \cdot g_{nuc}}{S} \frac{8\pi^2 (8\pi^3\, A.B.C)^{1/2}\, (kT)^{3/2}}{h^3} \cdot$$

$$\cdot \prod_i e^{(-1/2\, h\nu_i/kT)} \cdot \left(1 - \exp(-h\nu_i/kT)\right)^{-1} \qquad (A.22)$$

avec g_{el} , poids électronique statistique,
g_{nuc} , dégénérescence due aux orientations de spin nucléaire,
S , le nombre de symétrie,
A.B.C., les moments d'inertie principaux de la molécule.

Si on compare deux réactions où seul un isotope diffère :

$$\begin{cases} A_1 + B + \ldots \rightarrow (\text{produits})_1 \\ A_2 + B + \ldots \rightarrow (\text{produits})_2 \end{cases} \quad \text{(réaction totale)} \qquad (A.23)$$

$$\begin{cases} A_1 + B + \ldots \rightleftarrows \tilde{M_1} + N + \ldots \\ A_2 + B + \ldots \rightleftarrows \tilde{M_2} + N + \ldots \end{cases} \quad \text{(réaction d'équilibre)} \qquad (A.24)$$

On a, entre les vitesses de réaction, la relation suivante :

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{K_1^{\sim}}{K_2^{\sim}} = \frac{Q_1^{\circ\sim}}{Q_2^{\circ\sim}} \cdot \frac{Q_{A2}^{\circ}}{Q_{A1}^{\circ}}$$

$$= \frac{s_2^{\sim}}{s_1^{\sim}} \cdot \frac{s_1}{s_2} \cdot \left(\frac{M_1^{\sim}\, M_2}{M_2^{\sim}\, M_1}\right)^{3/2} \cdot \left(\frac{A_1^{\sim}\, B_1^{\sim}\, C_1^{\sim}}{A_2^{\sim}\, B_2^{\sim}\, C_2^{\sim}} \cdot \frac{A_2\, B_2\, C_2}{A_1\, B_1\, C_1}\right)^{1/2} \cdot$$

$$\cdot \prod_{i=1}^{3n^{\sim}-6} \frac{\mathrm{sh}(1/2\, u_{i2}^{\sim})}{\mathrm{sh}(1/2\, u_{i1}^{\sim})} \cdot \prod_{i=1}^{3n-6} \frac{\mathrm{sh}(1/2\, u_{i1})}{\mathrm{sh}(1/2\, u_{i2})} \qquad \text{(A.25)}$$

avec $u = h.\nu/kT$ et n et $n^{\sim}$ le nombre d'atomes dans A et $M^{\sim}$ respectivement.

Cas particulier d'échange vibrationnel :

$$\begin{cases} A_1 + B^* \neq A_1^* + B \\ A_2 + B^* \neq A_2^* + B \end{cases} \qquad \text{(A.26)}$$

La relation ci-dessus se simplifie car on a :

$$\begin{cases} s_1 = s_1^{\sim} \qquad s_2 = s_2^{\sim} \qquad M_1 = M_1^{\sim} \qquad M_2 = M_2^{\sim} \\ A_i = A_i^{\sim} \qquad B_i = B_i^{\sim} \qquad C_i = C_i^{\sim} \end{cases} \qquad \text{(A.27)}$$

Il reste :

$$\frac{K_1}{K_2} = \prod_{i=1}^{3n^{\sim}-6} \frac{\mathrm{sh}(1/2\, u_{i2}^{\sim})}{\mathrm{sh}(1/2\, u_{i1}^{\sim})} \cdot \prod_{i=1}^{3n-6} \frac{\mathrm{sh}(1/2\, u_{i1})}{\mathrm{sh}(1/2\, u_{i2})} \cdot \frac{\exp(-\Delta E_1/kT)}{\exp(-\Delta E_2/kT)} \qquad \text{(A.28)}$$

Cette relation a été utilisée pour le calcul des constantes de vitesse des réactions où intervient ^{13}C. Un coefficient numérique a été introduit dans le cas du calcul de k_{3c}^* pour tenir compte des résultats expérimentaux[88].

IV.3 - Constantes de vitesse des réactions inverses.

Le calcul a été fait en utilisant la relation suivante :

$$\frac{k_{\rightarrow}}{k_{\leftarrow}} = K = \exp(-\Delta E/kT) \qquad \text{(A.29)}$$

où K représente la constante d'équilibre.

IV.4 - Résultats du calcul des constantes.

Les tableaux 4 et 5 donnent la valeur numérique des

des constantes de vitesse de toutes les réactions prises en considération pour une température de 332 °K (tableau 4) et de 393,5 °K (tableau 5).

V - EXCITATION PAR LES ELECTRONS.

Les vitesses de réaction d'excitation par les électrons ont été calculées à partir des courbes de section efficace par la relation :

$$k_{ei} = \int \sigma(E).dN(E) \qquad (A.30)$$

où $\sigma(E)$ représente la section efficace d'excitation par un électron d'énergie E, et dN(E) la proportion d'électrons dont l'énergie est comprise entre E et E + dE. Les courbes des références (6,27,37,51,68,79) ont été utilisées pour le calcul. Le résultat du calcul pour diverses conditions est indiqué dans le tableau ci-dessous :

Valeurs de k_{ei} en s^{-1}

T(°K)	i =	1	2	3	1*	2*	3*	c	c*	o
332		0,10	0,10	155,8	0,11	0,11	179,6	170,9	187,6	27,9
357		0,09	0,09	152,4	0,09	0,09	173,9	165,1	180,0	27,1
393		0,08	0,08	148,7	0,08	0,08	167,7	158,0	171,0	26,3

Dans ce tableau, les constantes où intervient ^{13}C ont été calculées par la relation (A.28).

VI - COEFFICIENTS DE DIFFUSION.

Le coefficient de diffusion d'une molécule dans un mélange gazeux peut être calculé par la relation[42] :

$$\frac{1}{D_i} = \sum_j \frac{(X_j)}{D_{ij}} \qquad (A.31)$$

où (X_j) est la pression du gaz j et D_{ij} le coefficient de diffusion d'une molécule i dans le gaz j à la pression unitaire. La valeur de D_{ij} est donnée par :

$$D_{ij} = 760.0,002628 \cdot \frac{\left[T^3 (M_i + M_j)/2M_iM_j\right]^{1/2}}{\sigma_{ij}^2 \cdot \Omega_{ij}^{(1,1)*(T_{ij}^*)}} \qquad (A.32)$$

où - T est la température,

- M_i et M_j les masses moléculaires des deux gaz i et j ,
- σ_{ij} est la distance d'interaction des molécules i et j ,
- $\Omega_{ij}^{(1,1)*}(T_{ij}^*)$ est la première intégrale du coefficient de transport du potentiel de Lennard-Jones, fonction de T_{ij}^* ,
- T_{ij}^* est la température réduite d'interaction de i et j.

On a :

$$\sigma_{ij} = 0,5.(\sigma_i + \sigma_j) \qquad (A.33)$$

$$T_{ij}^* = kT/\varepsilon_{ij} \qquad (A.34)$$

et $$\varepsilon_{ij} = \sqrt{\varepsilon_i.\varepsilon_j} \qquad (A.35)$$

Les valeurs de σ_i et ε_i sont données dans le tableau ci-dessous.

Grandeur (unité)	CO_2	CO	O_2
σ_i (Å)	3,897	3,706	3,541
ε_i/k (°K)	213	88	88

Pour les molécules contenant ^{13}C, nous avons utilisé les mêmes valeurs. Ω_{ij} a été calculé par interpolation linéaire de la table donnée dans la référence (42).

VII - COEFFICIENTS D'EINSTEIN.

Les coefficients d'Einstein d'émissions spontanée et stimulée peuvent être calculés à partir des intensités intégrées des raies d'absorption :

$$S'_{mn} = \int_{\Delta\nu} k_{h,\nu}\, d_\nu = N_m\, B_{mn}\, \left(1-\exp(-\, h\nu/kT)\right) \times \frac{h\nu}{c} \qquad (A.36)$$

$$A_{mn} = \frac{8\,\Pi\, h\nu^3}{c^3}\, B_{mn} \qquad (A.37)$$

En utilisant les valeurs de $S = S'/pc$ de la littérature[54,67,75,76,77], nous avons calculé les valeurs de A_{mn} et B_{mn} nécessaires ci-dessous.

Molécule	m	n	A_{mn} (S^{-1})	B_{mn} ($erg^{-1}.cm^3.s^{-2}$)
CO_2	1	O	1,32	$2,67.10^{16}$
CO_2	2	O	O	O (bande interdite)
CO_2	3	O	454	$2,10.10^{17}$
CO_2	3	1	0,487	$3,29.10^{15}$
CO_2	1	2	3,O	$4,80.10^{16}$
CO_2	3	2	8,79	$4,39.10^{16}$
CO	c	O	33,47	$2,0416.10^{16}$
O_2	o	O	O	O (bande interdite)

VIII - CALCUL DU GAIN.

Les valeurs numériques nécessaires au calcul du gain sont les constantes rotationnelles des niveaux laser ainsi que l'élargissement de raie. Le tableau ci-dessous résume ces valeurs[9,12,17,21,22].

Grandeur (unité)	$^{12}CO_2$	$^{13}CO_2$
$B_{(00°1)}$ (cm^{-1})	0,38712	0,38716
$B_{(10°0-02°0)_I}$ (cm^{-1})	0,39018	0,38931
D (cm^{-1})	$1,38.10^{-7}$	$1,38.10^{-7}$
ν(P20) (cm^{-1})	944,18	896,91
$\Delta\nu_P$ (MHz/torr)	4,67	4,67

IX - FREQUENCES DE VIBRATION.

Les valeurs des fréquences de vibration des molécules présentes dans le tube sont données ci-dessous :

Molécules	Vibration	Nombre d'onde (cm^{-1})
$^{12}CO_2$	ν_1	1388,18
	ν_2	667,40
	ν_3	2349,16
$^{13}CO_2$	ν_1*	1370,11
	ν_2*	648,52
	ν_3*	2283,48
^{12}CO	ν_c	2143,16
	ν_c*	2096,07
O_2	ν_o	1556,4

BIBLIOGRAPHIE

(1) G. Amat, M. Pimbert
J. Mol. Spectr. 16, 278, (1965)

(2) P. Avivi, F. Dothan-Deutsch, H. Keren
J. Appl. Phys. 42, 5551, (1971)

(3) D.R. Bates
Atomic and molecular processes (1962) Academic Press,N.Y.

(4) G. Birnbaum
Optical masers, (1964), Academic Press N.Y.

(5) A.L. Bloom
Gas Lasers, (1968), J. Wiley & Sons N.Y.

(6) M.J.W. Bonnes, G.J. Schutz
Phys. Rev. Let. 21, 1031, (1968)

(7) G.D. Boyd, J.P. Gordon
Bell Syst. Tech. J. 40, 489, (1961)

(8) C. Bradley-Moore, R.E. Wood, Beilok Hu, J.T. Yardley
J. Chem. Phys. 46, 4222, (1967)

(9) T.J. Bridges, T.Y. Chang
Phys. Rev. Let. 22, 811, (1969)

(10) T.J. Bridges, H.A. Haus, P.W. Hoff
Appl. Phys. Let. 13, 316, (1968)

(11) H.W. Brinkschultz
IEEE J. Quant. Elec. QE4, 948, (1968)

(12) R. Capitini, M. Ceccaldi, J.P. Garnier, P. Goujon, J.P. Leicknam, G. Nief
Conférence faite à la IX conferinta Internationale de fenomene in gaze, Bucarest, (31/8 au 6/9/1969)

(13) R. Capitini, J.P. Garnier
C.R. Acad. Sc., 277, 715, (1973)

(14) R. Capitini, M. Ceccaldi, J.P. Garnier, P. Goujon, J.P. Leicknam
Brevet n° 69.29559 du 29/8/1969

(15) M. Ceccaldi, P. Goujon, J.P. Leicknam, G. Nief, J.P. Garnier
C.R. Acad. Sc. 266, 491, (1968)

(16) P.K. Cheo, R.L. Abrams
Appl. Phys. Let. 14, 47, (1969)

(17) Z. Cihla, A. Chedin
J. Mol. Spectr. 40, 337, (1971)

(18) P.O. Clark, M.R. Smith
Appl. Phys. Let. 9, 367, (1966)

(19) J.D. Cobine
Gaseous Conductors, (1958), Dover Pub. Inc. N.Y.

(20) T.L. Cottrel, J.M. Mac Coubrey
Molecular Energy Transfer In gases, (1961), Butterworths, London

(21) C.P. Courtoy
Can. J. Phys. 35, 608, (1957)

(22) C.P. Courtoy
An. Soc. Sci. Bruxelles 73, 5, (1959)

(23) R.C. Crafer, A.F. Gibson, M.F. Kiminitt
Brit. J. Appl. Phys. 2, 1135, (1969)

(24) N. Djeu, T. Kan, G.J. Wolga
IEEE J. Quant. Elec. QE4, 256, (1968)

(25) N. Djeu, T. Kan, G.J. Wolga
IEEE J. Quant. Elec. QE4, 783, (1968)

(26) A. Einstein
Physikal Zeitschrift 8, 121, (1917)

(27) H. Ehrardt, L. Langhans, F. Linder, H.S. Taylor
Phys. Rev. 173, 222, (1968)

(28) G. Feher, J.P. Gordon, E. Buchler, E.A. Gere, C.D. Thurmond
Phys. Rev. 109, 221, (1958)

(29) E.R. Fisher, R.H. Kummler
J. Chem. Phys. 49, 1075, (1968)

(30) E.R. Fisher, R.H. Kummler
J. Chem. Phys. 49, 1085, (1968)

(31) A.G. Fox, Tingye Li
Bell Syst. Tech. J. 453, mars 1961

(32) B. Gauthier-Roy, A. Lécuyer, F. Legay
C.R. Acad. Sc. 269, 708, (1969)

(33) B.F. Gordietz, N.N. Sobolev, V.V. Sokovikov, L.A. Shelepin
IEEE J. Quant. Elec. QE4, 796, (1968)

(34) B.F. Gordietz, N.N. Sobolev, L.A. Shelepin
J.E.T.P. 26, 1039, (1968)

(35) B.F. Gordietz, N.N. Sobolev, V.V. Sokovikov, L.A. Shelepin
Phys. Let. 25A, 173, (1967)

(36) W.H. Green, W.T. Whitney
J. Appl. Phys. 41, 437, (1970)

(37) R.D. Hake Jr, A.V. Phelps
Phys. Rev. 158, 70, (1967)

(38) Handbook of Chemistry and Physics, 51th edition, (1971), R.C.C.

(39) F.T. Arecchi, E.O. Schulz-Dubois
Laser Andbook, Van Nostrand Co. NY (1972)

(40) G. Herzberg
Molecular Spectra and Molecular Structure, (1966)
Van Nostrand Co. N.J.

(41) K.F. Herzfeld
Disc. Far. Soc. 33, 22, (1962)

(42) J.O. Hirschfelder, C.F. Curtiss, R.B. Byrd
Molecular theory of gases and liquids, (1954),
J. Wiley & Sons N.Y.

(43) J.A. Howe, R.A. Mac Farlane
J. Mol. Spectr. 19, 224, (1966)

(44) M. Huetz, P. Chevalier
Advan. Mol. Relax. Processes 2, 101, (1970)

(45) G.B. Jacobs, H.C. Bowers
J. Appl. Phys. 38, 2692, (1967)

(46) W.Q. Jeffers, C.E. Wiswall
J. Appl. Phys. 42, 5059, (1971)

(47) N. Karube, E. Yamaka, F. Nakao
J. Appl. Phys. 40, 3883, (1969)

(48) J. Kestin, S.T. Ro, W.A. Wakeham
J. Chem. Phys. 56, 4114, (1972)

(49) M. Kovacs, D. Ramachandra Rao, A. Javan
J. Chem. Phys. 48, 3339, (1968)

(50) A.J. Laderman, S.R. Byron
J. Appli. Phys. 42, 3188, (1971)

(51) I.W. Larkin, J.B. Hasted
C.P.L. 5, 325, (1970)

(52) B.A. Lengyel
Introduction to laser physics, (1966), Wiley, N.Y.

(53) J.W. Mac Conkey, D.J. Burns, J.M. Woolsey
Proc. Phys. Soc. 2, 71, (1968)

(54) T.K. Mac Cubbin Jr., T.R. Mooney
J. Quant. Spect. Rad. Trans. 8, 1255, (1968)

(55) G.B. Mac Curdy, I. Wieder
IEEE J. Quant. Elec. 2, 385, (1966)

(56) G.T. Mac Nive, V.E. Dorr
J.O.S.A. 60, 1035, (1970)

(57) A. Maintland, M.H. Dunn
Laser Physics, (1969), North Holland Pub. Co.

(58) L.E.S. Mathias, A. Crocker, M.S. Wills
Phys. Let. 13, 303, (1964)

(59) L. Melander
Isotope effects on reaction rates, (1960),
Ronald Press and Co. N.Y.

(60) K.M. Merrill, R.C. Amme
J. Chem. Phys. 51, 844, (1969)

(61) W.W. Müller, G.T. Flesher
Appl. Phys. Let. 8, 217, (1966)

(62) W.L. Nighan
Appl. Phys. Let. 15, 355, (1969)

(63) W.L. Nighan, J.H. Bennett
Appl. Phys. Let. 14, 240, (1969)

(64) J.H. Noon, P.R. Blaszuk, E.H. Holt
J. Appl. Phys. 39, 5518, (1968)

(65) M.Z. Novgorodov, A.G. Sviridov, N.N. Sobolev
JETP Let. 8, 211, (1968)

(66) C.K.N. Patel
Phys. Rev. Let. 12, 588, (1964)

(67) S.S. Penner
Quantitative Molecular Spectroscopy and Gas Emissivities, (1959), Pergammon Press

(68) A.V. Phelps
Rev. Mod. Phys. 40, 399, (1968)

(69) C.K. Rhodes, M.J. Kelly, A. Javan
J. Chem. Phys. 48, 5730, (1968)

(70) J.F. Roach, W.R. Smith
J. Chem. Phys. 50, 4114, (1969)

(71) D. Röss
Lasers Light Amplifiers and Oscillators, (1969)
Academic Press

(72) W.A. Rosser Jr., A.D. Wood, E.T. Gerry
J. Chem. Phys. 50, 4996, (1969)

(73) W.A. Rosser, E.T. Gerry
J. Chem. Phys. 51, 2286, (1969)

(74) W.A. Rosser Jr., E. Hoag, E.T. Gerry
J. Chem. Phys. 57, 4153, (1972)

(75) C. Rossetti, F. Bourbonneux, R. Farrenq, P. Barchewitz
C.R. Acad. Sc. 262, B. 1684, (1966)

(76) C.Rossetti, R. Farrenq, P. Barchewitz
J. Chem. Phys. 64, 93, (1967)

(77) C. Rossetti, P. Barchewitz
C.R. Acad. Sc. 262, B 1199, (1966)

(78) L.J. Schoen, A.M. Ronn
Appl. Phys. Let. 16, 119, (1970)

(79) G.J. Schultz
Phys. Rev. 135, 988, (1964)

(80) R.N. Schwartz, Z.I. Slawsky, K. Herzfeld
J. Chem. Phys. 20, 1591, (1952)

(81) R.D. Sharma, C.A. Brau
J. Chem. Phys. 50, 924, (1968)

(82) J.C. Siddoway
J. Appl. Phys. 39, 4754, (1968)

(83) M. Silver, T.S. Hartwick, M.J. Posakony
J. Appl. Phys. 41, 4566, (1970)

(84) C.J.S.M. Simpson, K.B. Bridgman, T.R.D. Chandler
J. Chem. Phys. 49, 509, (1968)

(85) N.N. Sobolev, V.V. Sokovikov
Soviet P.U. 10, 153, (1967)

(86) N.N. Sobolev, V.V. Sokovikov
ZhETF Pisma 4, 303, (1966)

(87) J.C. Stephenson, R.E. Wood, C. Bradley-Moore
J. Chem. Phys. 48, 4790, (1968)

(88) J.C. Stephenson, C. Bradley-Moore
J. Chem. Phys. 56, 1295, (1972)

(89) A. Sugiyama, H. Inaba
Phys. Let. 28A, 120, (1968)

(90) R.L. Taylor, S. Bitterman
Rev. Mod. Phys. 41, 26, (1969)

(91) V.P. Tychinskii
Soviet. Physi. Uspekhi 10, 131, (1967)

(92) J.H. Waszink, J.A.J.M. Van Viliet
J. Appl. Phys. 42, 3374, (1971)

(93) I. Wieder, G.B. Mac Curdy
Phys. Rev. Let. 16, 515, (1966)

(94) W.J. Witteman
Philips Res. Report Suppl. n° 2, (1963)

(95) J.T. Yardley
J. Chem. Phys. 49, 2816, (1968)

(96) J.T. Yardley, C. Bradley-Moore
J. Chem. Phys. 46, 4491, (1967)

Manuscrit reçu le 2 août 1974

TABLEAU I - Niveaux d'énergie de vibration des molécules $^{12}C^{16}O_2$ et $^{13}C^{16}O_2$

Niveau d'énergie	Symétrie de vibration	Energie de vibration (cm^{-1})	
		$^{12}C^{16}O_2$	$^{13}C^{16}O_2$
00^00	Σ_g^+	0,0	0,0
01^10	Π_u	667,40	648,52
02^00	Σ_g^+	1285,43	1265,52
10^00	Σ_g^+	1388,15	1370,05
02^20	Δ_g	1335,16	1297,40
03^10	Π_u	1932,45	1896,54
11^10	Π_u	2076,86	2037,11
03^30	Φ_u	2003,28	
00^01	Σ_u^+	2349,16	2283,48
04^00	Σ_g^+	2548,24	
12^00	Σ_g^+	2670,83	
20^00	Σ_g^+	2797,19	
04^20	Δ_g	2584,9	
12^20	Δ_g	2760,75	
04^40	Γ_g	2672,8	
01^11	Π_g	3004,08	2920,28
05^10	Π_u	3181,33	
13^10	Π_u	3339,25	
21^10	Π_u	3502,0	
05^33	Φ_u	3541,5	
13^30	Φ_u	3442,3	
05^50		3341,86	
02^01	Σ_u^+	3612,79	3527,71
10^01	Σ_u^+	3714,74	3632,88
06^00	Σ_g^+	3792,45	3731,83
14^00	Σ_g^+	3942,15	3898,39
22^00	Σ_g^+	4063,97	4019,77
30^00	Σ_g^+	4224,1	4145,96
06^40	Γ_g	3898,65	
14^40	Γ_g	4122,7	
03^11	Π_g	4247,67	4147,24
11^11	Π_g	4390,59	4287,70
04^01	Σ_u^+	4853,56	4748,01
12^01	Σ_u^+	4977,80	4887,35
20^01	Σ_u^+	5099,63	4991,31
04^21	Δ_u	4887,98	4771,08
12^21	Δ_u	5061,75	4938,93

TABLEAU II - Principales raies laser des molécules $^{12}CO_2$, $^{12}C^{16}O^{18}O$ et $^{13}C^{16}O_2$

J	$^{12}C^{16}O_2$		$^{12}C^{16}O^{18}O$ *		$^{13}C^{16}O_2$	
	ν (cm^{-1})	λ (µm)	ν (cm^{-1})	λ (m)	ν (cm^{-1})	λ (µm)
30	934,88	10,6966	944,35	10,5893	887,92	11,2623
28	936,78	6749	945,53	5761	889,75	2391
26	938,67	6534	946,92	5606	891,56	2163
24	940,52	6324	948,32	5450	893,38	1934
22	942,35	6118	949,74	5292	895,14	1714
20	944,18	5912	951,17	5134	896,91	1494
18	945,96	5713	952,60	4976	898,65	1278
16	947,70	5519	954,04	4817	900,39	1063
14	949,43	5326	955,58	4648	902,09	0854
12	951,16	5135	957,03	4490	903,81	0643
....						
ν_0	960,94	4065	965,90	3530	913,36	10,9486
....						
12	970,50	3040	975,41	2521		
14	971,91	2090	976,88	2367	924,54	10,8162
16	973,24	2750	978,36	2212	925,95	7997
18	974,61	2605	979,83	2059	927,35	7834
20	975,20	2543	981,30	1906	928,66	7682
22	977,18	2335	982,77	1753	929,99	7528
24	978,47	2200	984,24	1601		
26	979,67	2075	986,71	1347		
28	980,87	1950	987,18	1299		
30	982,08	1825	988,65	1148	935,32	6915

* Pour $^{12}C^{16}O^{18}O$ les raies correspondant à J impair existent également. Le tableau ne donne que les valeurs correspondant à J pair.

TABLEAU III - Niveaux d'énergie de vibration - CO_2 - Variétés isotopiques

Niveau	$^{13}C^{16}O_2$	$^{14}C^{18}O_2$	$^{12}C^{16}O^{18}O$	$^{12}C^{18}O_2$	$^{13}C^{16}O^{18}O$	$^{13}C^{18}O_2$	$^{12}C^{18}O_2$
01^10	648,52	632,20	662,29	657,29	643,29		667,40
02^00	1265,84	1244,05	1365,84	1346,6	1342,37		1285,43
10^00	1370,11	1359,68	1259,43	1230,2	1244,93		1388,19
02^20	1297,40						1335,16
03^10	1896,54						1932,46
11^10	2037,11						2076,85
03^30							2003,28
00^01	2283,47	2225,67	2331,68	2313,97	2265,51		2349,16
B 10^00	0,38774	0,38947	0,36820	0,34637			0,39018
B 02^00	0,39093	0,39023	0,36820	0,34722			0,39047
B 00^01	0,38727	0,38690	0,36820	0,34392			0,38172
B 00^00	0,39025						0,39021

TABLEAU IV - Valeurs des constantes de vitesse k_{ij} à 332°K.

	j \ i	$^{12}CO_2$				$^{13}CO_2$				^{12}CO	^{13}CO	O_2
		1	2	3	(1-2)	1*	2*	3*	(1-2)*	c	c*	o
$^{12}CO_2$	1	-	$5,61.10^5$	-	-	$1,48.10^6$	-	-	-	-	-	-
	2	$7,06.10^5$	-	186	-	-	$1,47.10^6$	-	-	-	-	$3,72.10^3$
	3	-	41,3	-	52,1	-	-	$1,08.10^6$	-	2630	945	0,999
	(1-2)	-	-	186	-	-	-	-	-	1410	1540	-
$^{13}CO_2$	1*	$1,60.10^6$	-	-	-	-	$4,98.10^5$	-	-	-	-	-
	2*	-	$1,60.10^6$	-	-	$6,84.10^5$	-	192	-	-	-	$4,19.10^3$
	3*	-	-	$1,44.10^6$	-	-	44,5	-	63,1	$4,03.10^3$	$1,45.10^3$	1,53
	(1-2)*	-	-	-	-	-	-	199	-	$1,30.10^3$	$1,43.10^3$	-
^{12}CO	c	-	-	$6,42.10^3$	962	-	-	$7,40.10^3$	761	-	$1,25.10^6$	2.10^{-2}
^{13}CO	c*	-	-	$2,78.10^3$	1270	-	-	$3,21.10^3$	1010	$1,51.10^6$	-	2.10^{-2}
O_2	o	-	79	31	-	-	81,9	35,8	-	0,28	0,31	-
Niveaux fondamentaux	0,(CO_2)	163	249	470	-	170	258	541	-	1.10^{-3}	1.10^{-3}	0,42
	0,(CO)	210	7.10^3	139	-	218	$7,25.10^3$	161	-	1.10^{-3}	1.10^{-3}	0,1
	0,(O_2)	210	7.10^3	209	-	216	$7,25.10^3$	241	-	1.10^{-3}	1.10^{-3}	5.10^{-2}

TABLEAU V - Valeurs des constantes de vitesse k_{ij} à 393,5°K.

j \ i	$^{12}CO_2$				$^{13}CO_2$				^{12}CO	^{13}CO	O_2
	1	2	3	(1-2)	1*	2*	3*	(1-2)*	c	c*	o
$^{12}CO_2$ 1	-	$9,17.10^5$	-	-	$1,30.10^6$	-	-	-	-	-	-
$^{12}CO_2$ 2	$1,12.10^6$	-	238	-	-	$1,30.10^6$	-	-	-	-	$5,99.10^3$
$^{12}CO_2$ 3	-	67	-	105	-	-	$9,99.10^5$	-	$3,38.10^3$	$1,27.10^3$	2,33
$^{12}CO_2$ (1-2)	-	-	306	-	-	-	-	-	$2,26.10^3$	$2,45.10^3$	-
$^{13}CO_2$ 1*	$1,39.10^6$	-	-	-	-	$8,34.10^5$	-	-	-	-	-
$^{13}CO_2$ 2*	-	$1,39.10^6$	-	-	$1,09.10^6$	-	247	-	-	-	$6,60.10^3$
$^{13}CO_2$ 3*	-	-	$1,27.10^6$	-	-	71,8	-	123	$4,84.10^3$	$1,82.10^3$	3,35
$^{13}CO_2$ (1-2)*	-	-	-	-	-	-	325	-	$2,13.10^3$	$2,31.10^3$	-
^{12}CO c	-	-	$7,17.10^3$	$1,64.10^3$	-	-	$8,08.10^3$	$1,35.10^3$	-	$1,13.10^6$	5.10^{-2}
^{13}CO c*	-	-	$3,16.10^3$	$2,08.10^3$	-	-	$3,56.10^3$	$1,71.10^3$	$1,32.10^6$	-	6.10^{-2}
O_2 o	-	232	42,4	-	-	239	47,8	-	0,43	0,46	-
Niveaux fondamentaux 0,(CO_2)	240		697		248	373	786	-	3.10^{-3}	3.10^{-3}	1,38
0,(CO)	320	$1,39.10^4$	215	-	331	$1,43.10^4$	242	-	3.10^{-3}	3.10^{-3}	0,35
0,(O_2)	320	$1,39.10^4$	321	-	331	$1,43.10^4$	362	-	3.10^{-3}	3.10^{-3}	0,2

TABLEAU VI - Pertes comparées d'une cavité plane et d'une cavité à miroirs confocaux.

$N = a^2/\lambda L$	1	2	4	8	15
Système plan	0,18	0,07	0,03	$1,2.10^{-2}$	$5,10^{-3}$
Système confocal	3.10^{-4}	$3,5.10^{-9}$	5.10^{-19}	8.10^{-39}	2.10^{-73}

TABLEAU VII - Analyse chimique d'un mélange CO_2-N_2-He

Gaz	Avant excitation		Après excitation	
	en %	Ramené à He=100	en %	Ramené à He=100
He	48,44	100	45,42	100
CO_2	31,62	65,3	17,56	38,7
N_2	19,90	41,1	19,19	42,2
CO	0	0	14,49	31,9
O_2	0	0	2,57	5,7
H_2	0	0	0,76	1,7
non identifié	0,04	0,1	0	0
$CO_2/(CO_2+CO)$	100%		54,8%	

TABLEAU VIII - Puissance d'émission selon l'enrichissement (watts).

Concentration en Carbone 13	Puissance laser émise par $^{12}CO_2$	Puissance laser émise par $^{13}CO_2$
1,11%	1,07	0
33,6%	0,85	0
39 %	0,21	0,15
45 %	0	1,14

TABLEAU IX - Puissance relative des raies d'émission de la source laser (%).

Spectre	Raie: P16	P18	P20	P22	P24
$^{12}CO_2$ (a)	6,9	8,4	62,5	21,0	1,2
$^{12}CO_2$ (b)	0	5,0	82,2	12,7	0,1
$^{13}CO_2$ (c)	3,3	10,4	64,3	8,6	13,4

TABLEAU X - Concentration en carbone 13 des mélanges étudiés.

Enrichissement étudié		0	10	20	30	33,5	37	40,5	44	55	68,5	82	100
-calculé		-	9,84	20,27	29,85	33,39	37,01	40,55	43,84	-	68,41	80,93	-
-mesuré	pour $^{12}CO_2$	1,11	9,80	19,18	29,44	33,91	37,34	40,69	44,26	54,27	68,85	81,72	96,56
-écart		-	-0,04	-1,09	-0,41	0,52	0,33	0,14	0,42	-	0,44	0,79	-
-calculé		-	9,98	19,63	29,84	33,93	37,06	40,53	43,99	54,64	68,74	81,90	-
-mesuré	pour $^{13}CO_2$	1,11	10,02	19,67	29,74	33,91	36,74	40,80	44,51	55,10	69,73	82,86	96,56
-écart		-	0,04	0,04	-0,10	-0,02	-0,32	0,27	0,52	0,46	0,99	0,96	-

TABLEAU XI - Mélanges CO_2-N_2O étudiés.

Indication des manomètres		$N_2O/(N_2O + CO_2)$ x 100
CO_2	N_2O	
360	60	12,2 ± 0,6
300	60	13,7 ± 0,6
240	60	15,6 ± 0,7
180	60	18,2 ± 0,2
120	60	21,8 ± 0,9
60	60	27,2 ± 1,0
60	120	41,6 ± 1,6
60	180	51,3 ± 2,0
60	240	58,2 ± 2,3
60	300	63,4 ± 2,5
60	360	67,4 ± 2,7
60	420	70,6 ± 2,9

TABLEAU XII - Transitions de la bande 001 → 100 de N_2O

BRANCHE P		
J	λ (μm)	ν (cm^{-1})
11	10,7593	929.43
12	10,7694	928.55
13	10,7796	927.68
14	10,7898	926.80
15	10,8000	925.92
16	10,8104	925.03
17	10,8208	924.15
18	10,8312	923.25
19	10,8418	922.36
20	10,8523	921.46
21	10,8629	920.56
22	10,8736	919.65
23	10,8844	918.75
24	10,8952	917.83
25	10,9061	916.92
26	10,9170	916.00
27	10,9280	915.08
28	10,9390	914.16
29	10,9501	913.23
30	10,9613	912.29

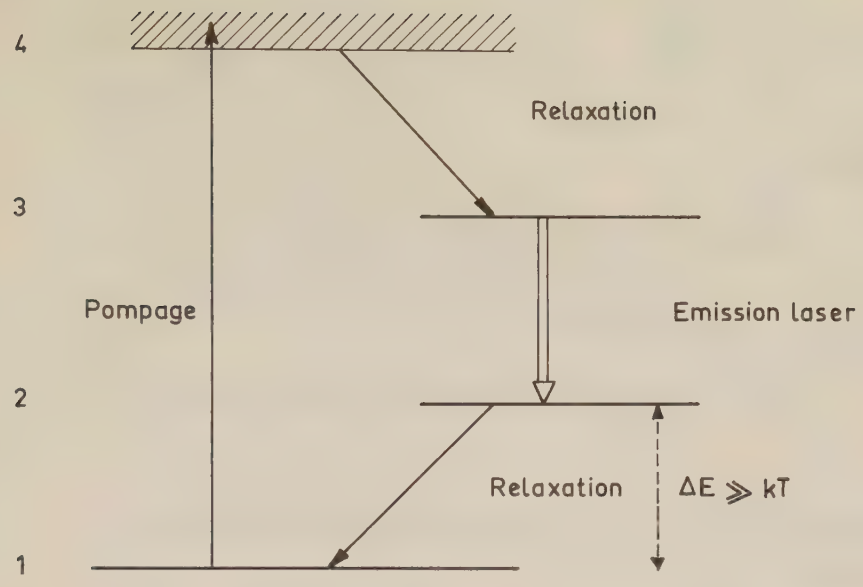


Figure 1 - Effet laser - Système à quatre niveaux

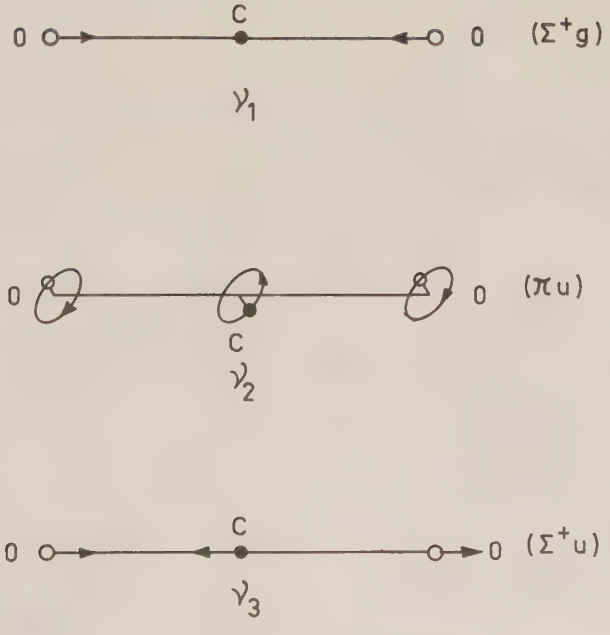


Figure 2 - Modes de vibration de CO_2

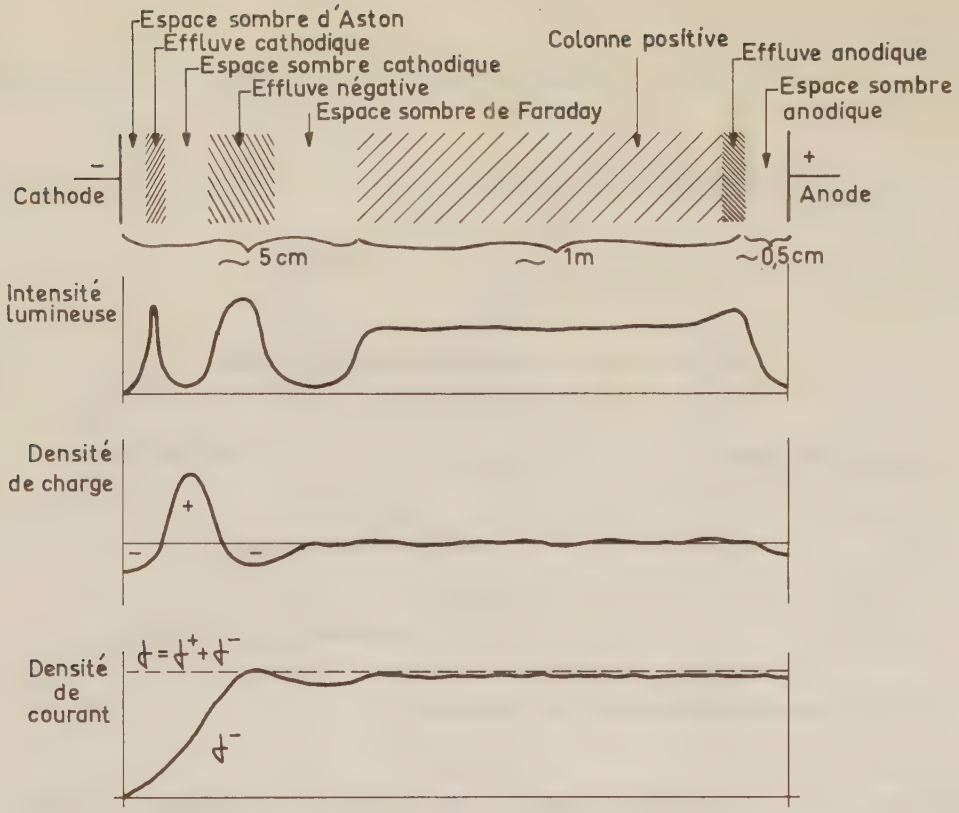


Figure 3 - Aspect et caractéristiques d'une décharge dans un gaz à faible pression

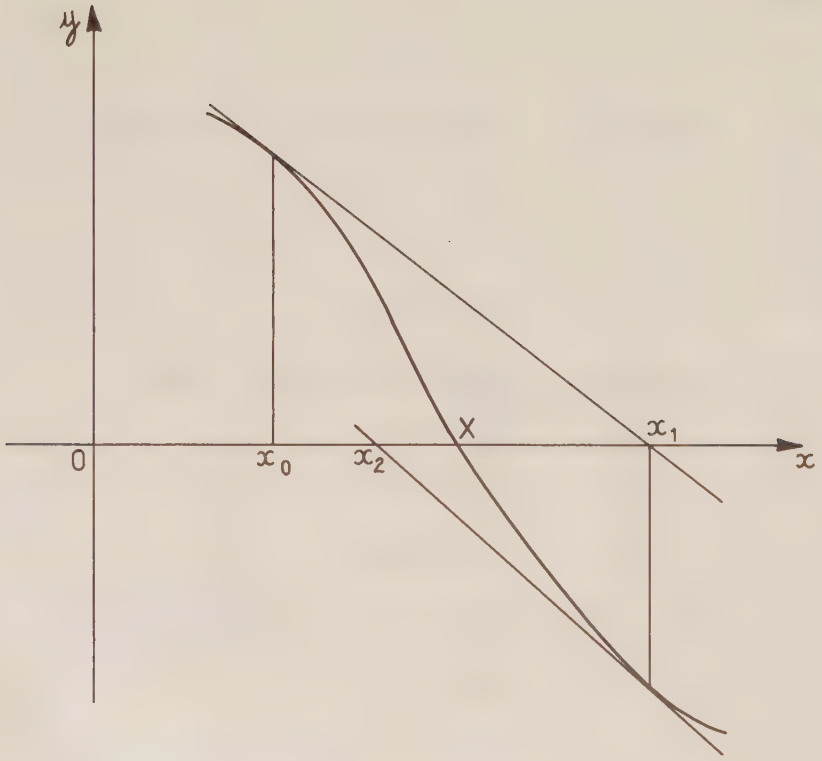


Figure 4 - Résolution d'une équation non linéaire par la méthode de la tangente

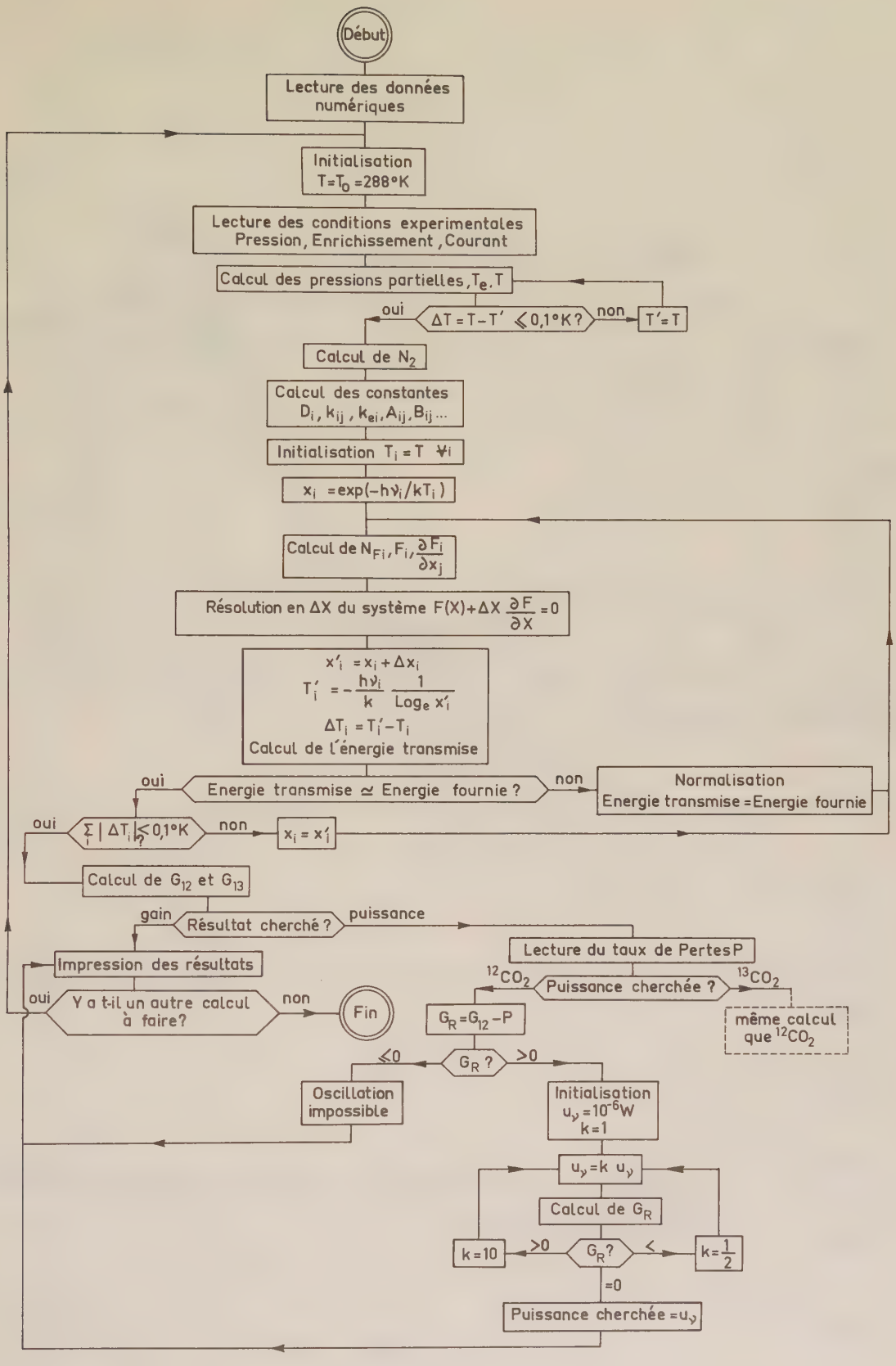


Figure 5 - Organigramme du programme de calcul

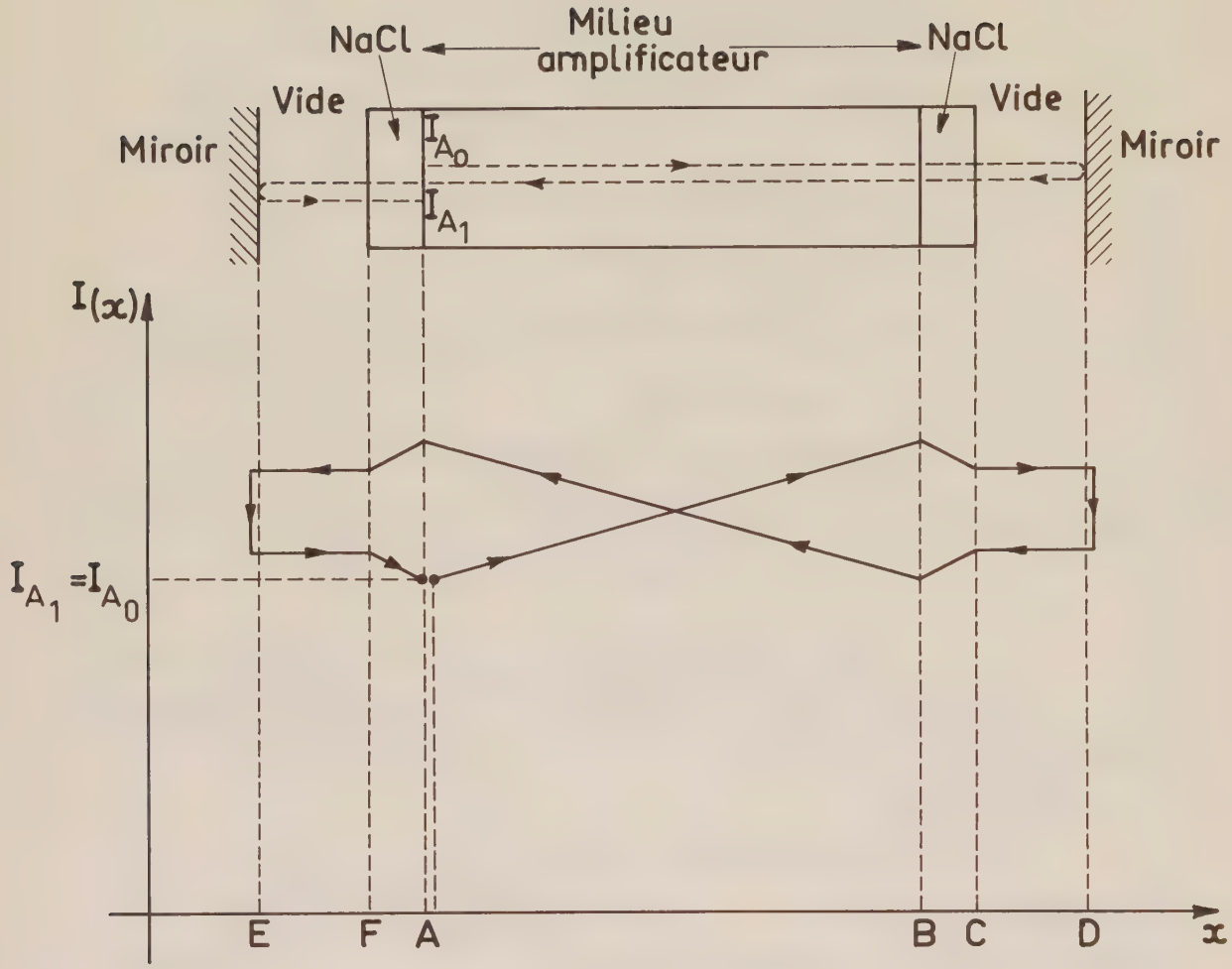


Figure 6 - Variation de l'énergie d'une onde plane dans un oscillateur laser

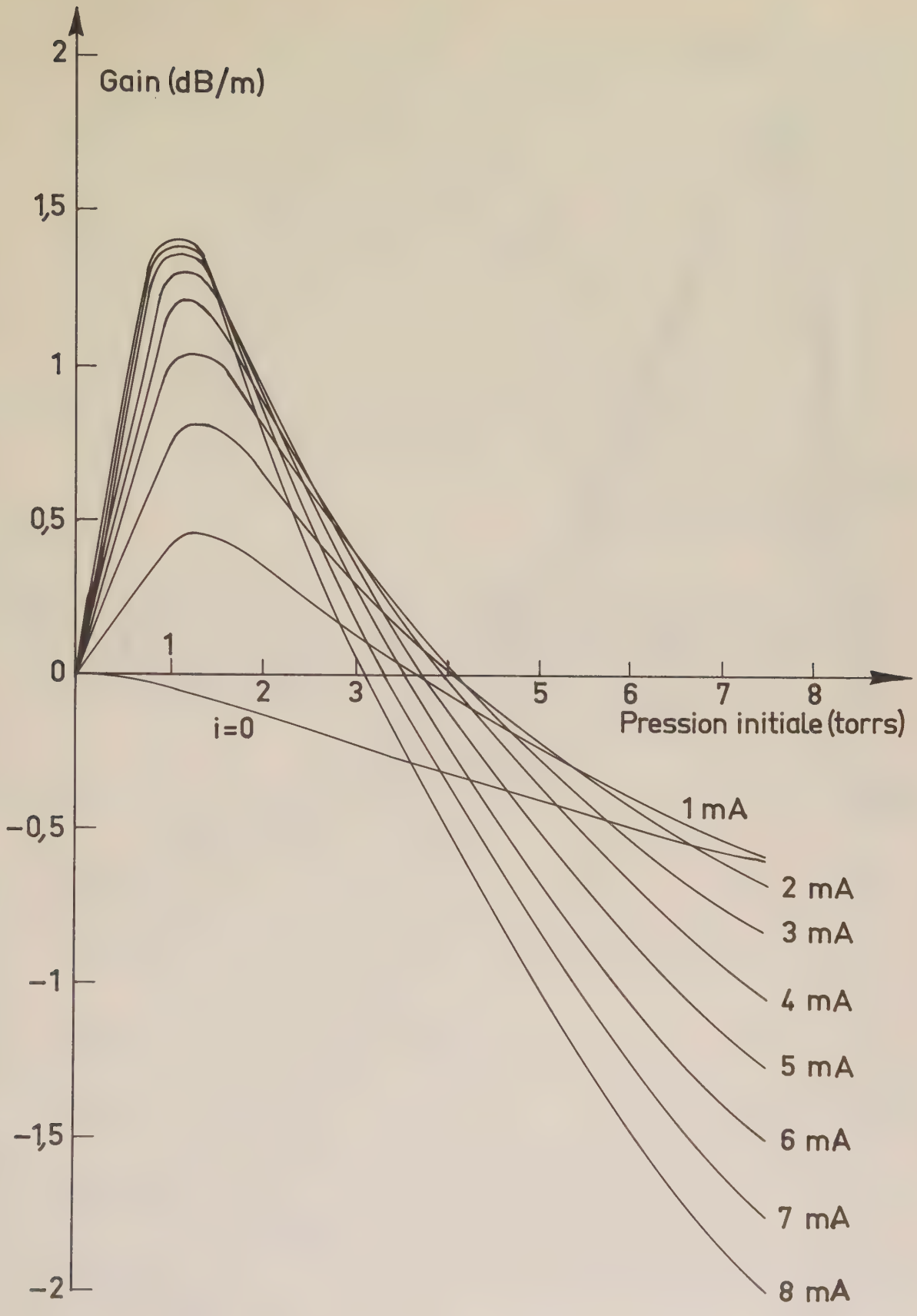


Figure 7 - Gain théorique de $^{12}CO_2$ en fonction de la pression initiale de CO_2 naturel

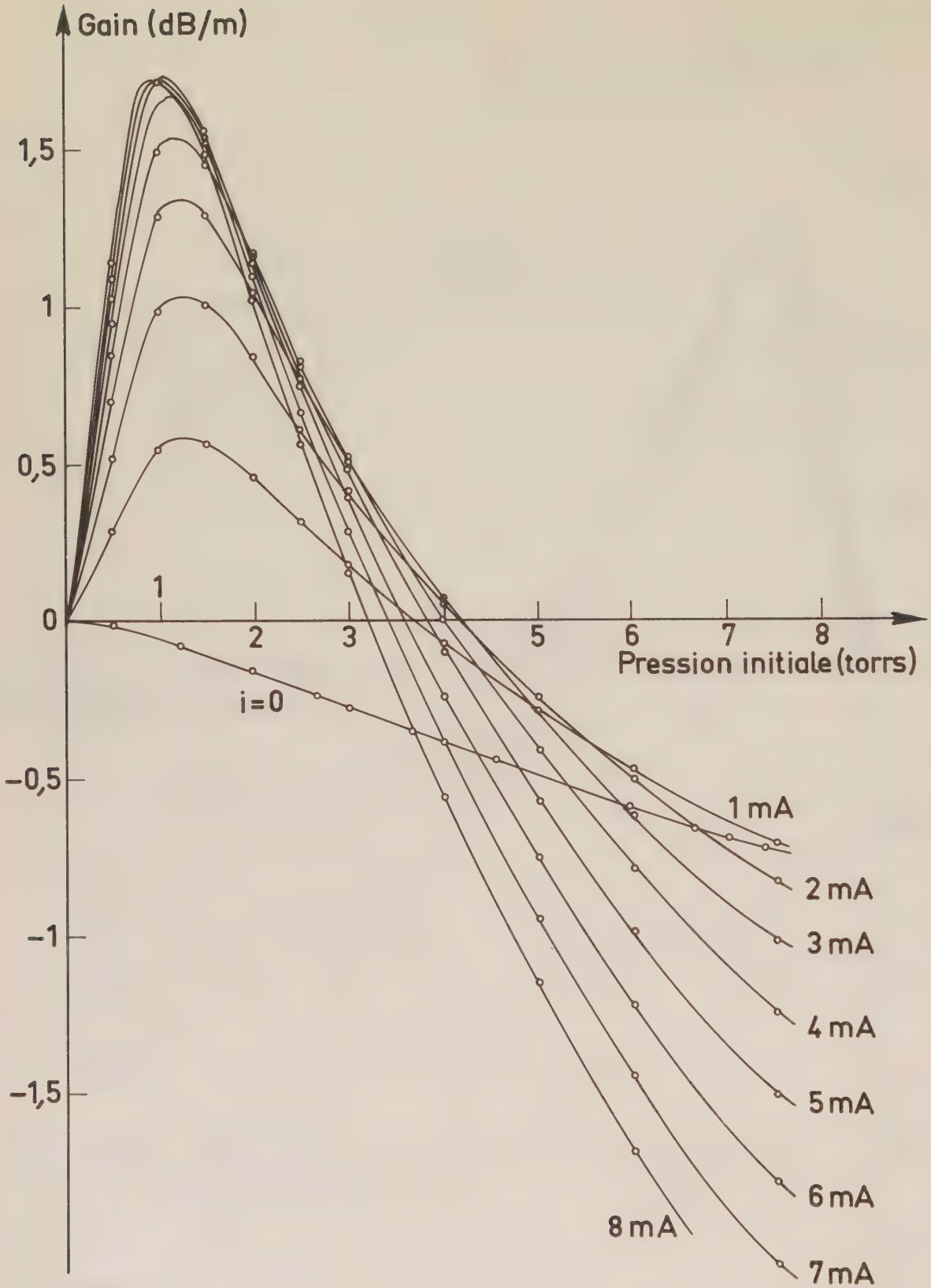


Figure 8 - Gain théorique de $^{13}CO_2$ en fonction de la pression initiale de CO_2 enrichi à 96,6 % en ^{13}C

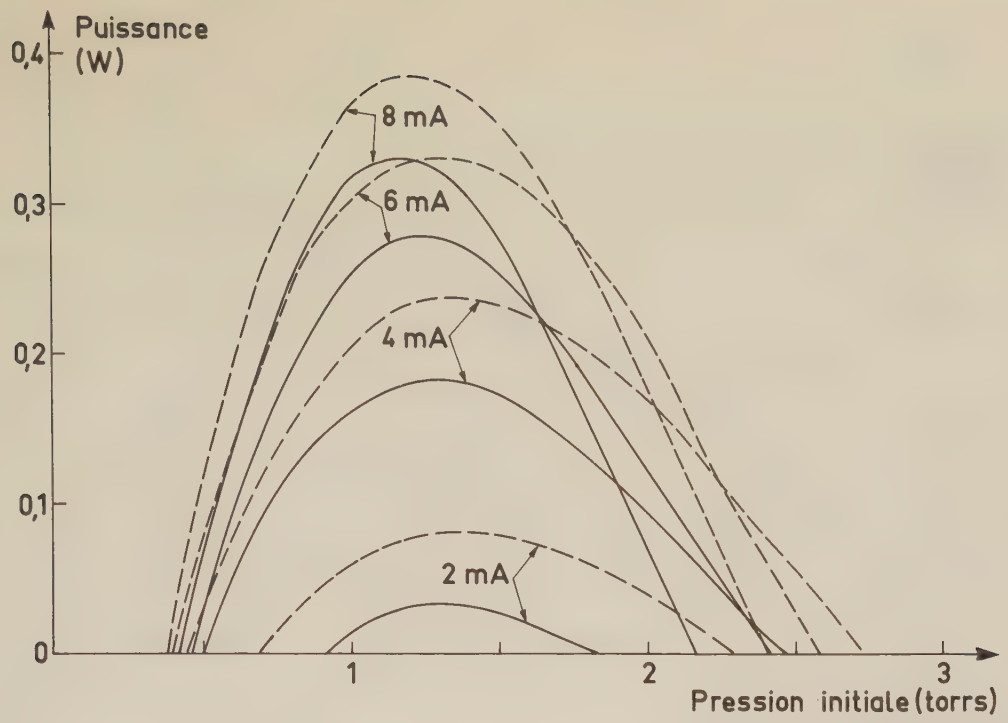


Figure 9 - Puissance théorique d'un oscillateur laser - Pertes supposées égales à 0,7 dB/m. Trait continu : Emission de $^{12}CO_2$ dans CO_2 naturel ; Trait interrompu : Emission de $^{13}CO_2$ dans CO_2 enrichi à 96,6 % en ^{13}C

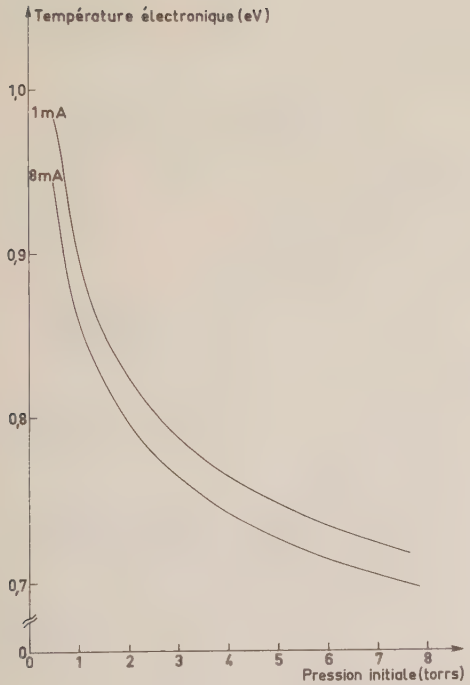


Figure 10 - Effet théorique de la pression initiale sur la température électronique

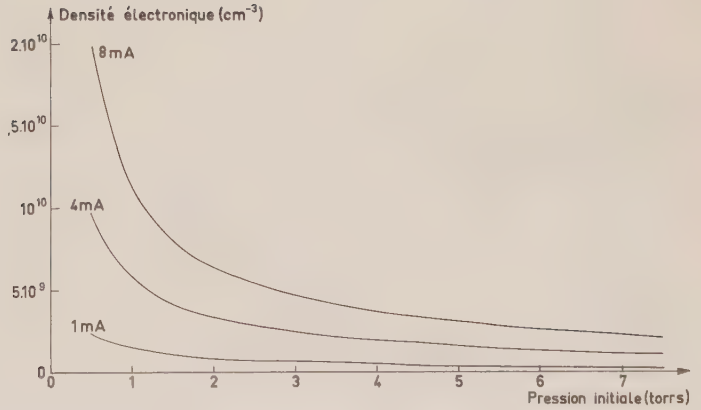


Figure 11 - Effet théorique de la pression initiale sur la densité électronique

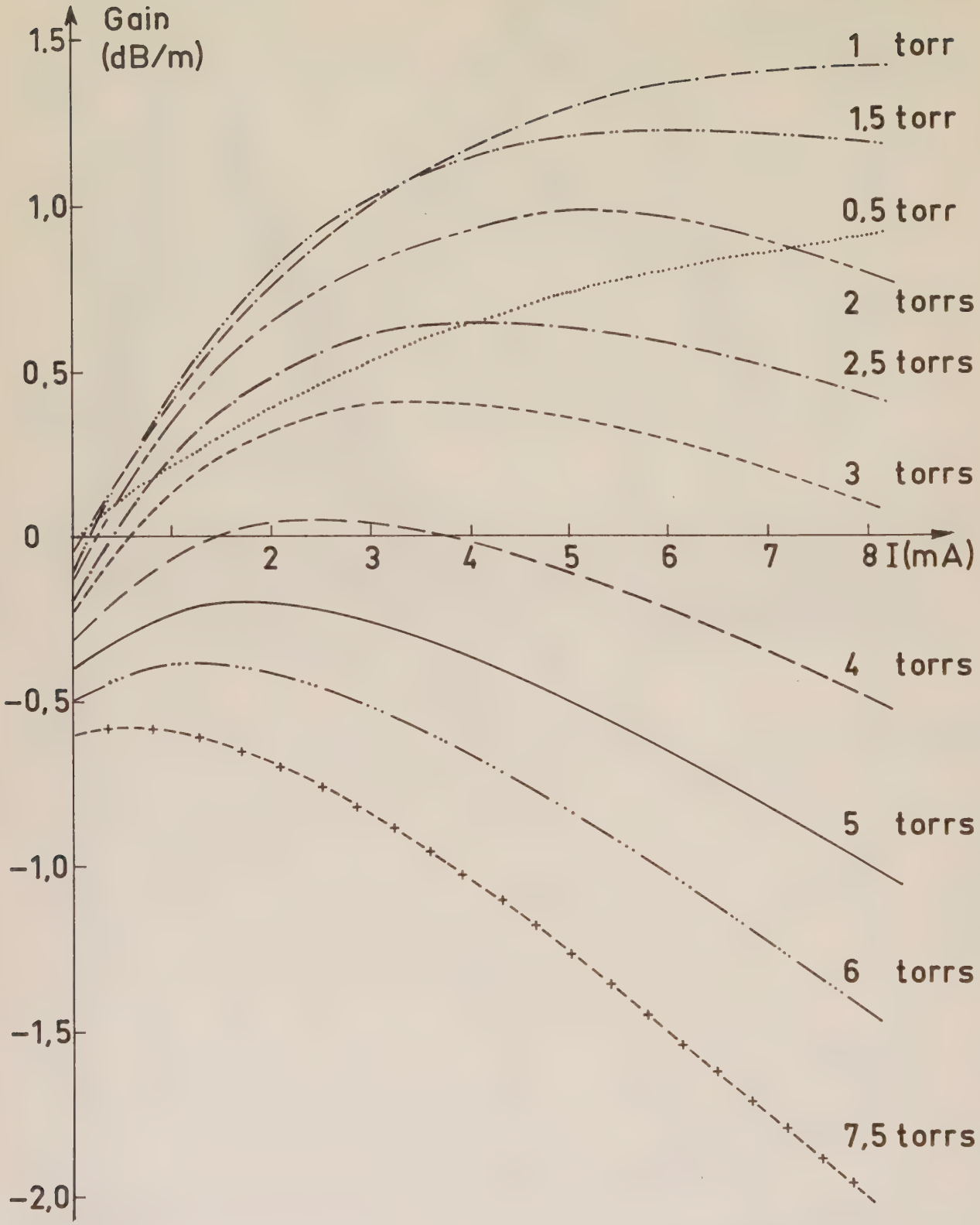


Figure 12 - Gain théorique de $^{12}CO_2$ (CO_2 naturel) - Influence du courant

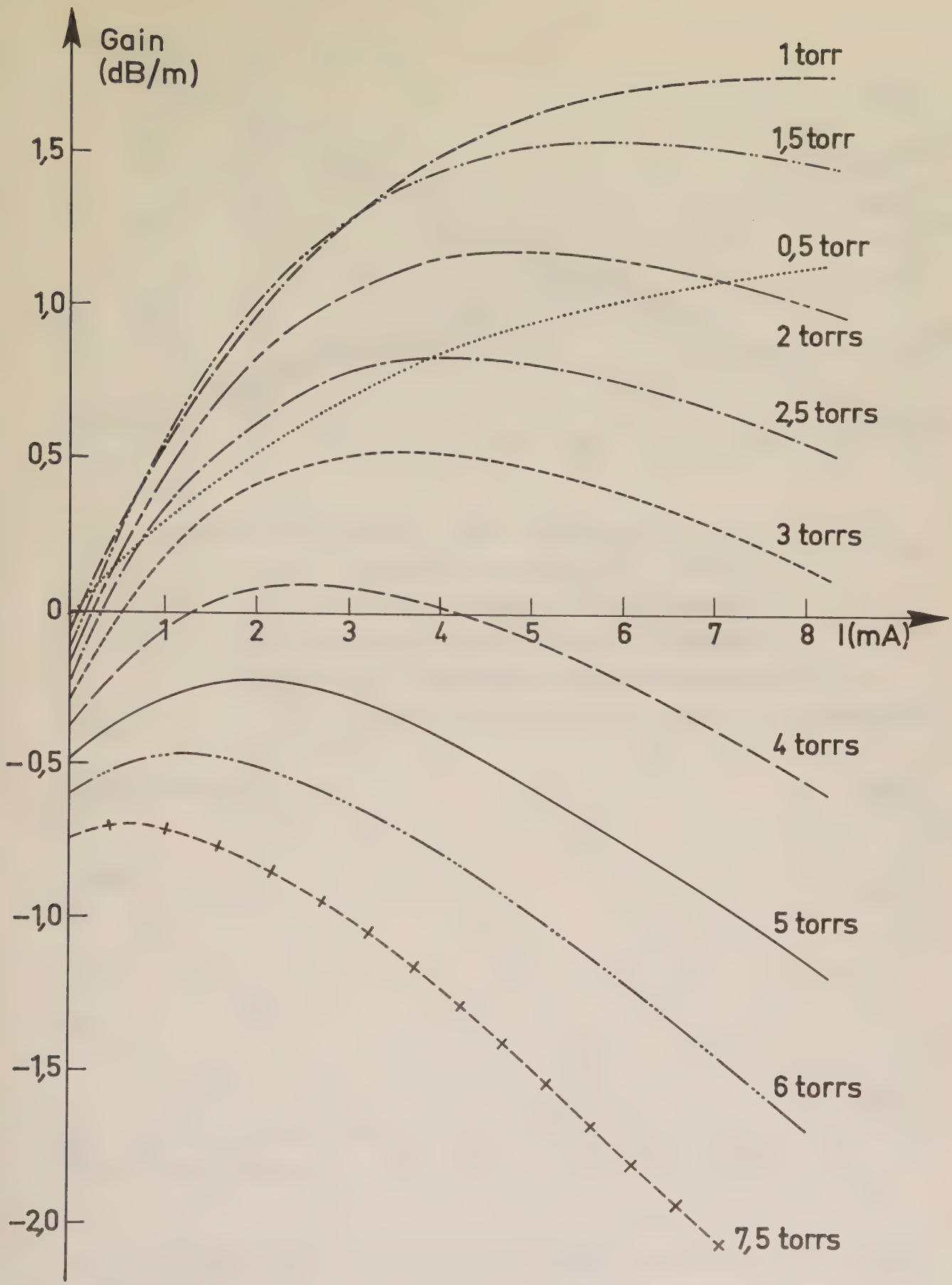


Figure 13 - Gain théorique de $^{13}CO_2$ (CO_2 enrichi à 96,6 %) - Influence du courant

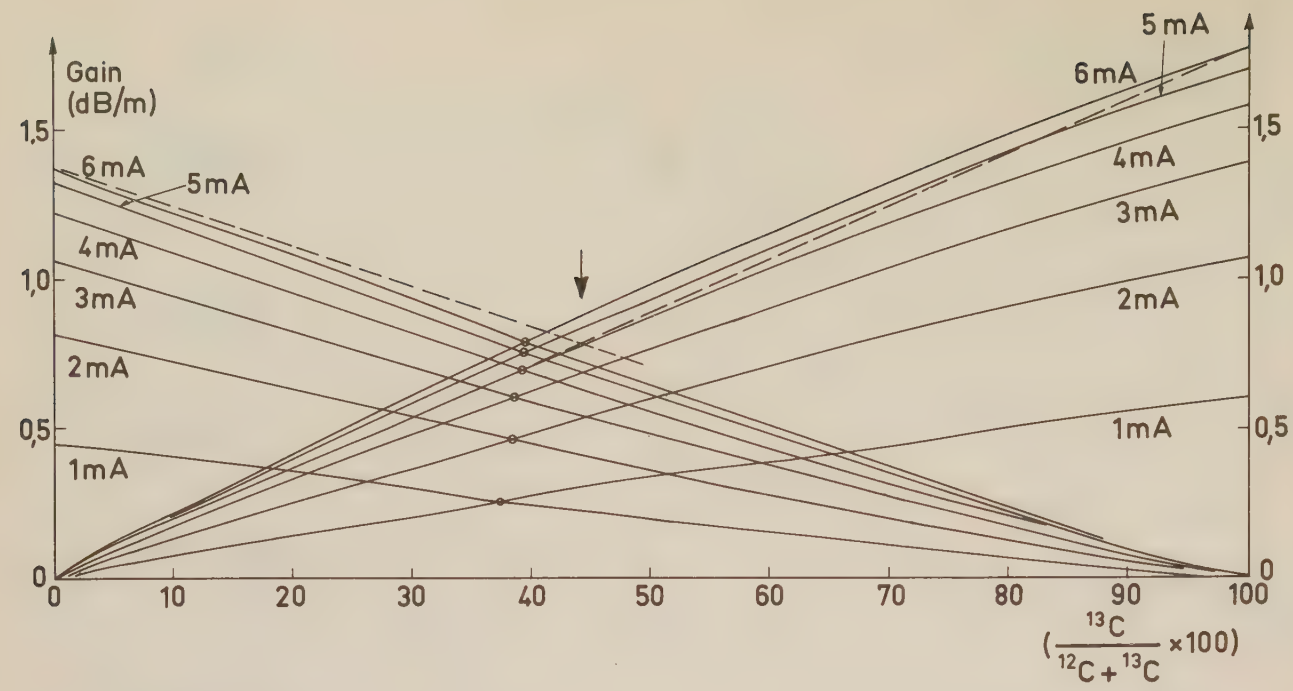


Figure 15 - Gain théorique de $^{12}CO_2$ (courbes décroissantes) et de $^{13}CO_2$ (courbes croissantes) - Effet de la concentration en ^{13}C. Pression initiale : 1,2 torr - Les droites en trait interrompu passent par les origines La flèche (↓) indique leur intersection

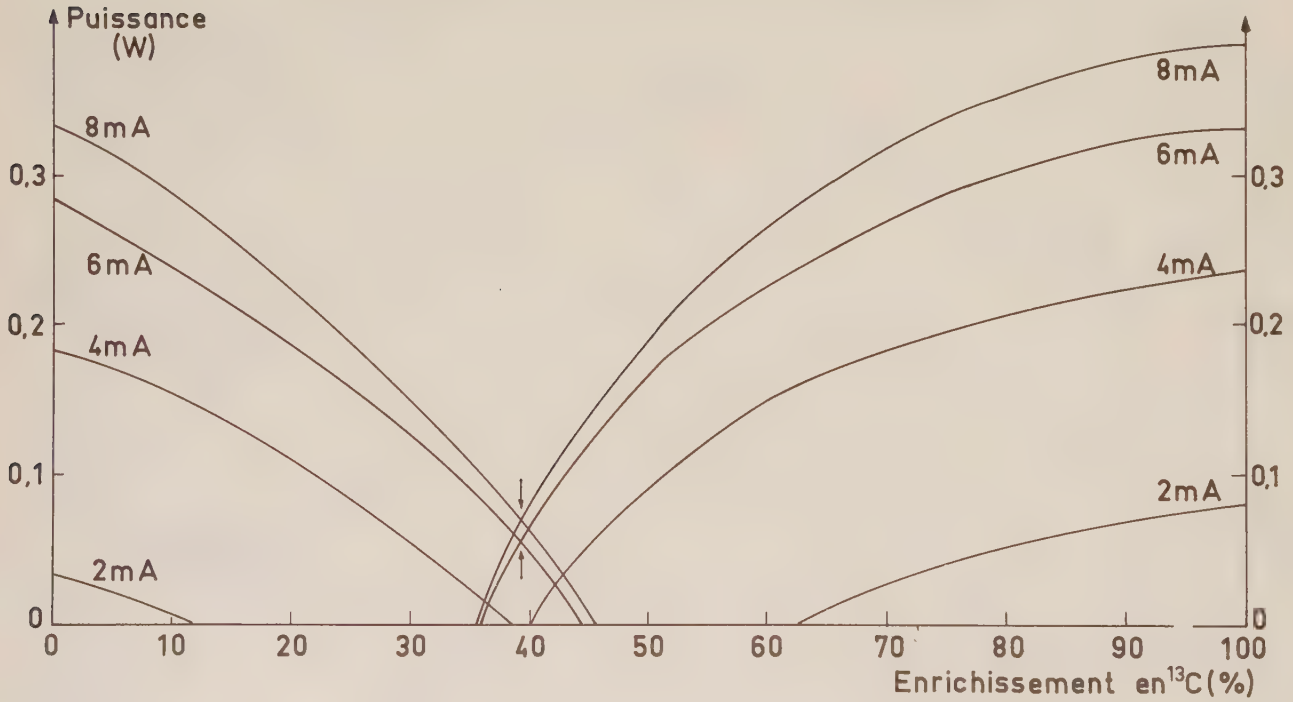


Figure 16 - Puissance théorique d'un laser à gaz carbonique - Influence de la concentration en ^{13}C sur les émissions de $^{12}CO_2$ (courbes décroissantes) à 945 cm^{-1} et de $^{13}CO_2$ (courbes croissantes) à 896 cm^{-1}. Pression initiale 1,2 torr ; Pertes : 0,7 dB/m

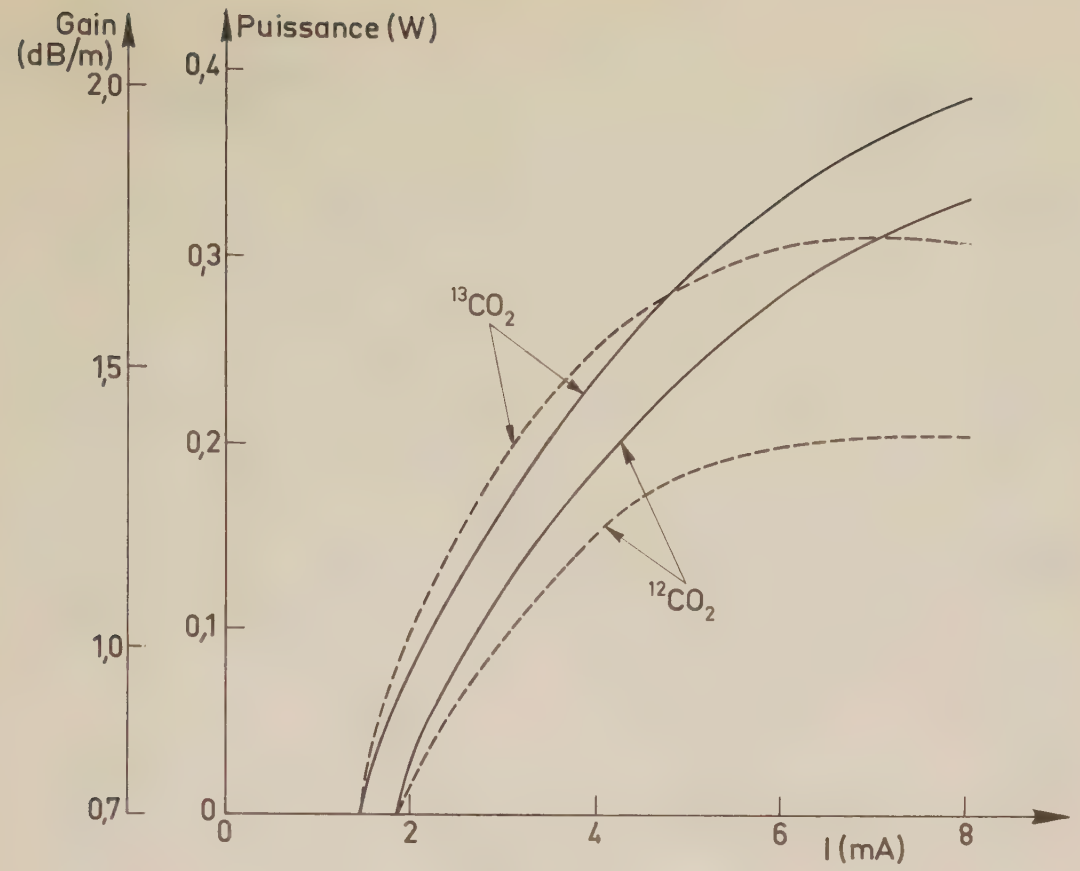


Figure 14 - Comparaison des courbes théoriques de puissance et de gain en fonction du courant. Pression initiale : 1,2 torr

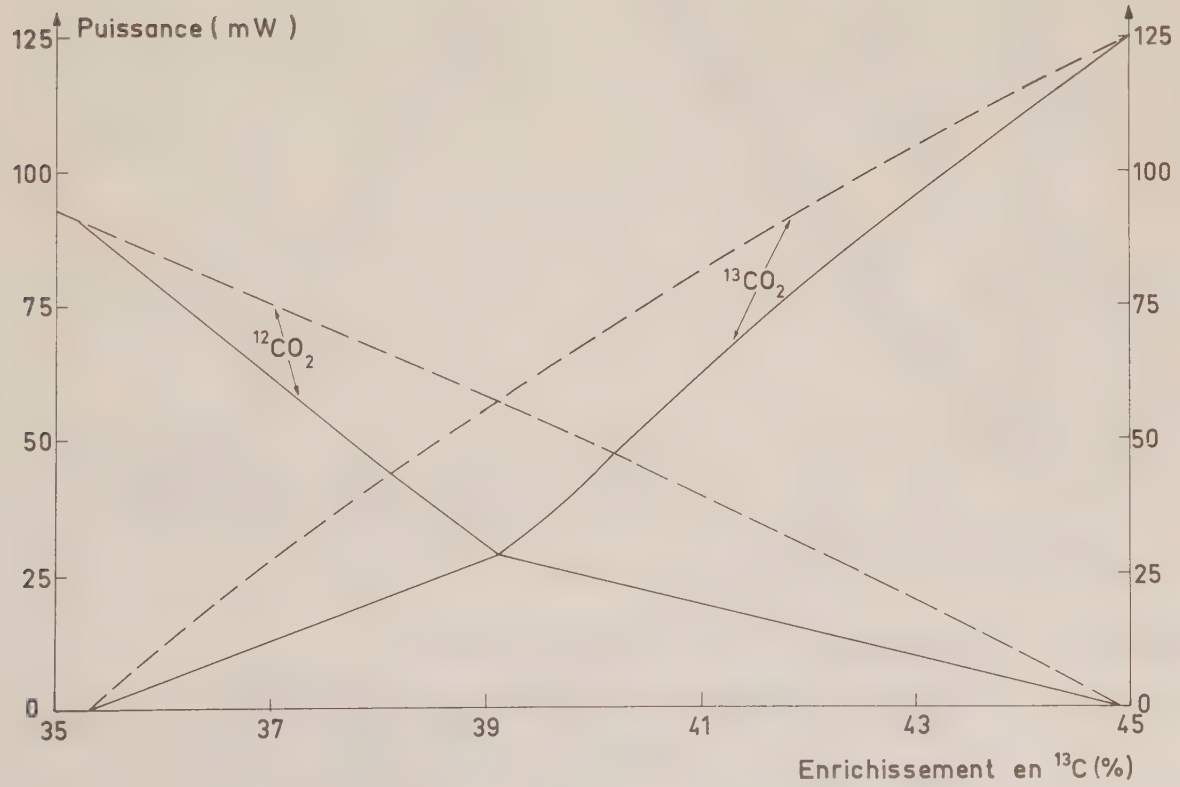


Figure 17 - Puissances théoriques maximales (traits interrompus) et moyennes (traits continus) de $^{12}CO_2$ et $^{13}CO_2$

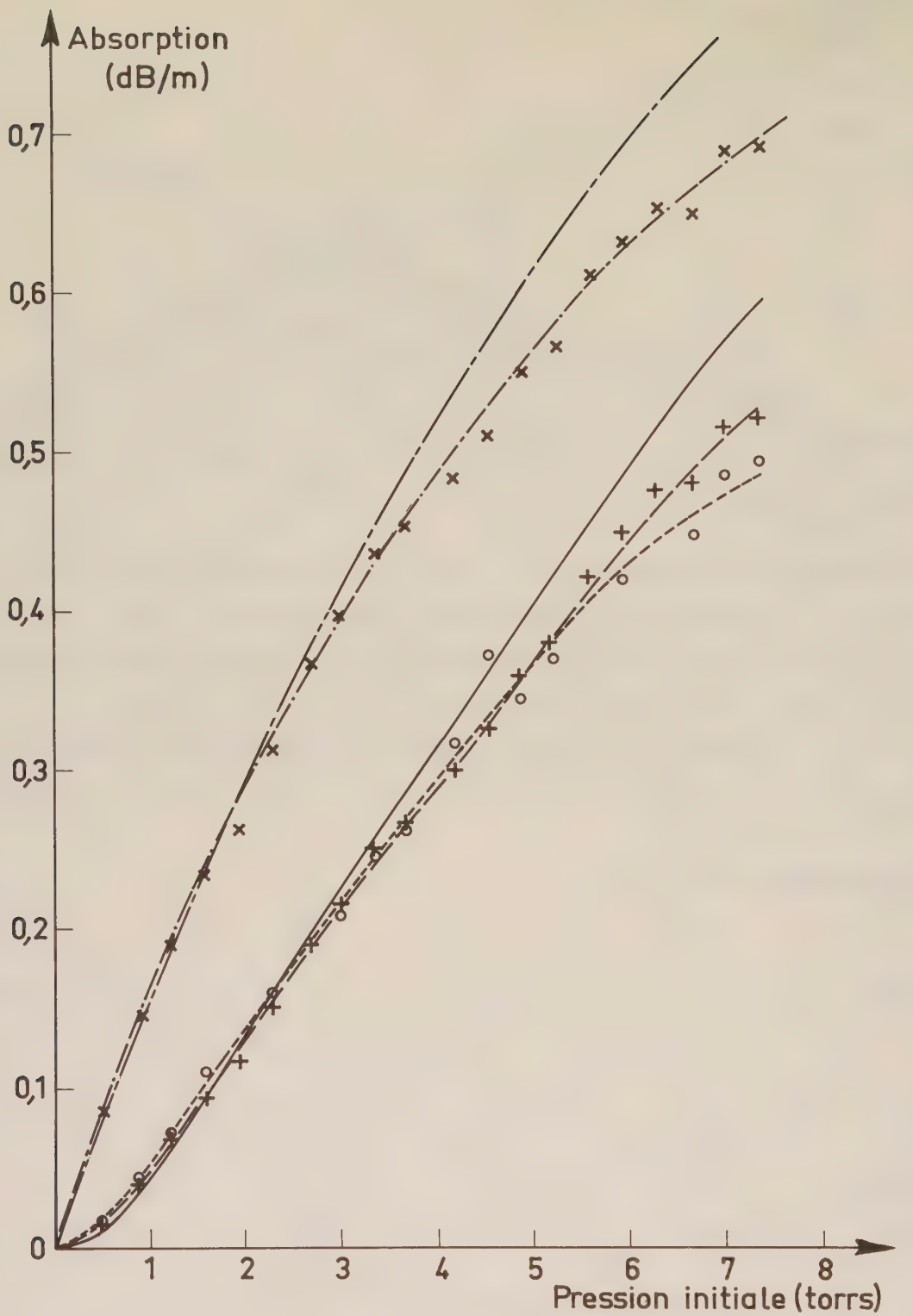


Figure 18 - Absorption de $^{12}CO_2$ non excité
Après excitation : Méthode a (o ; ---) ;
Méthode b (+ ; — —) ; Méthode c (——), voir texte
Avant excitation : Courbe théorique (—— - ——) ;
Courbe expérimentale (x ; — —.— —)

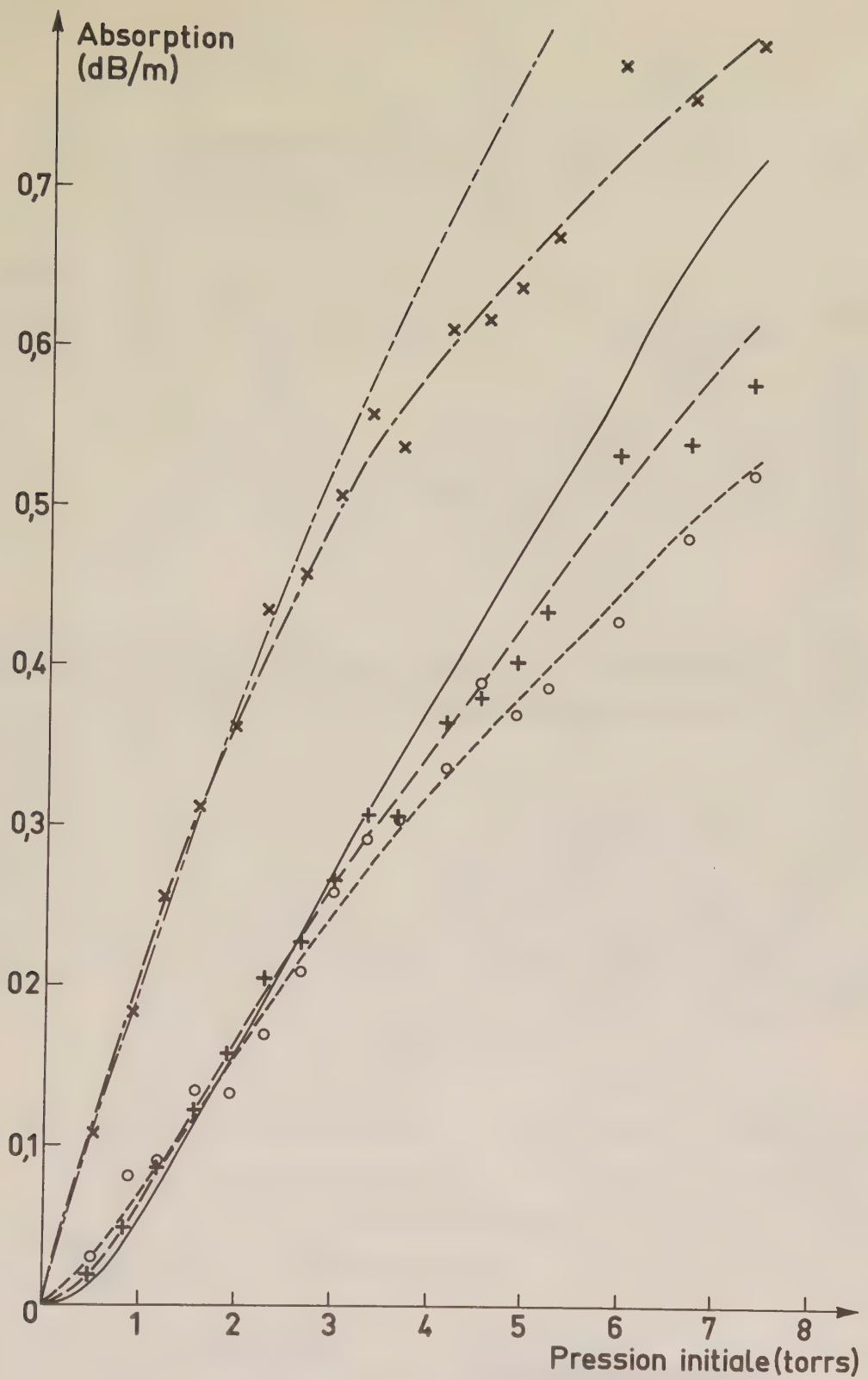


Figure 19 - Absorption de $^{13}CO_2$ non excité
Après excitation : Méthode a (o ; ---) ;
Méthode b (+ ; — —) ; Méthode c (——), voir texte
Avant excitation : Courbe théorique (—— – ——) ;
Courbe expérimentale (x ; — —.— —)

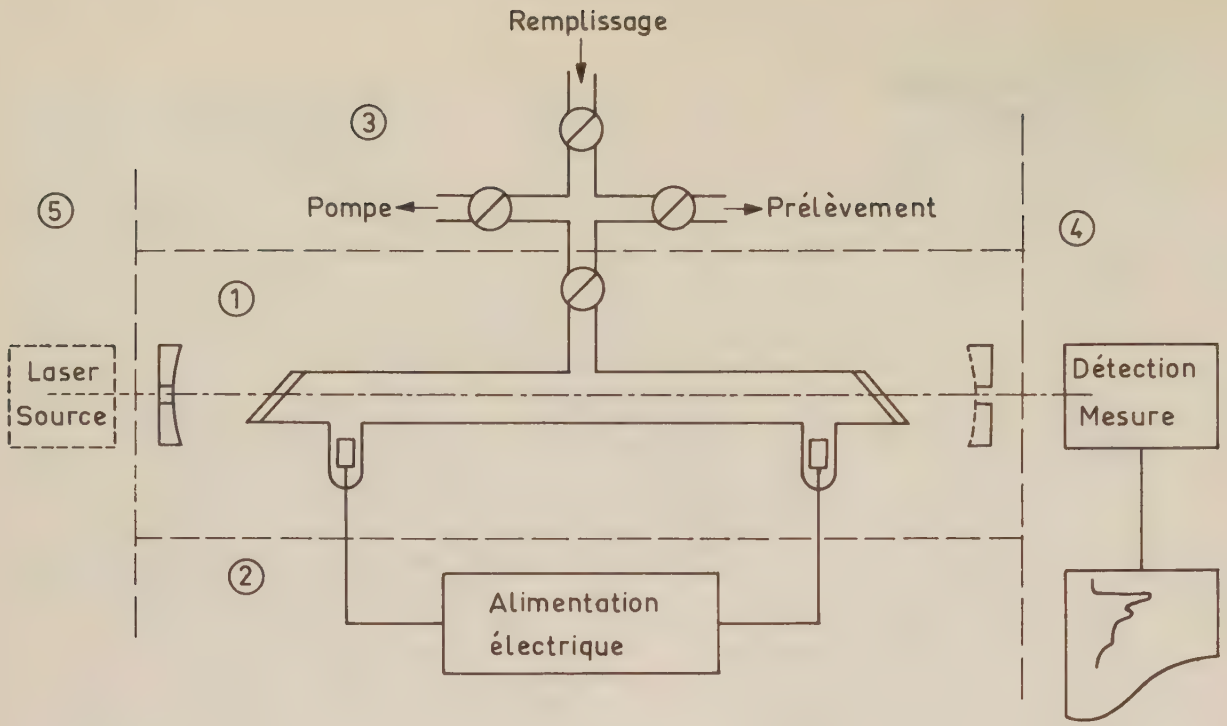


Figure 20 - Structure des montages expérimentaux. Les quatre ou cinq parties principales d'un montage

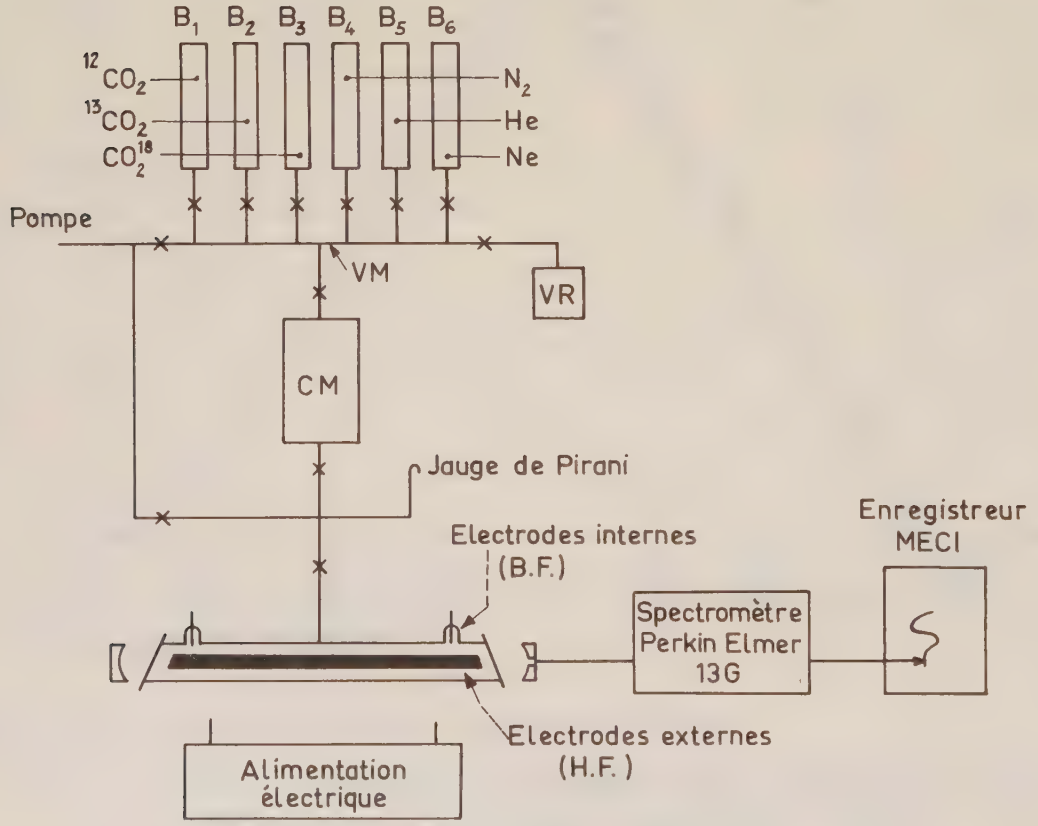


Figure 21 - Laser CO_2 enrichi (^{13}C ou ^{18}O) - N_2 - He. Montage expérimental

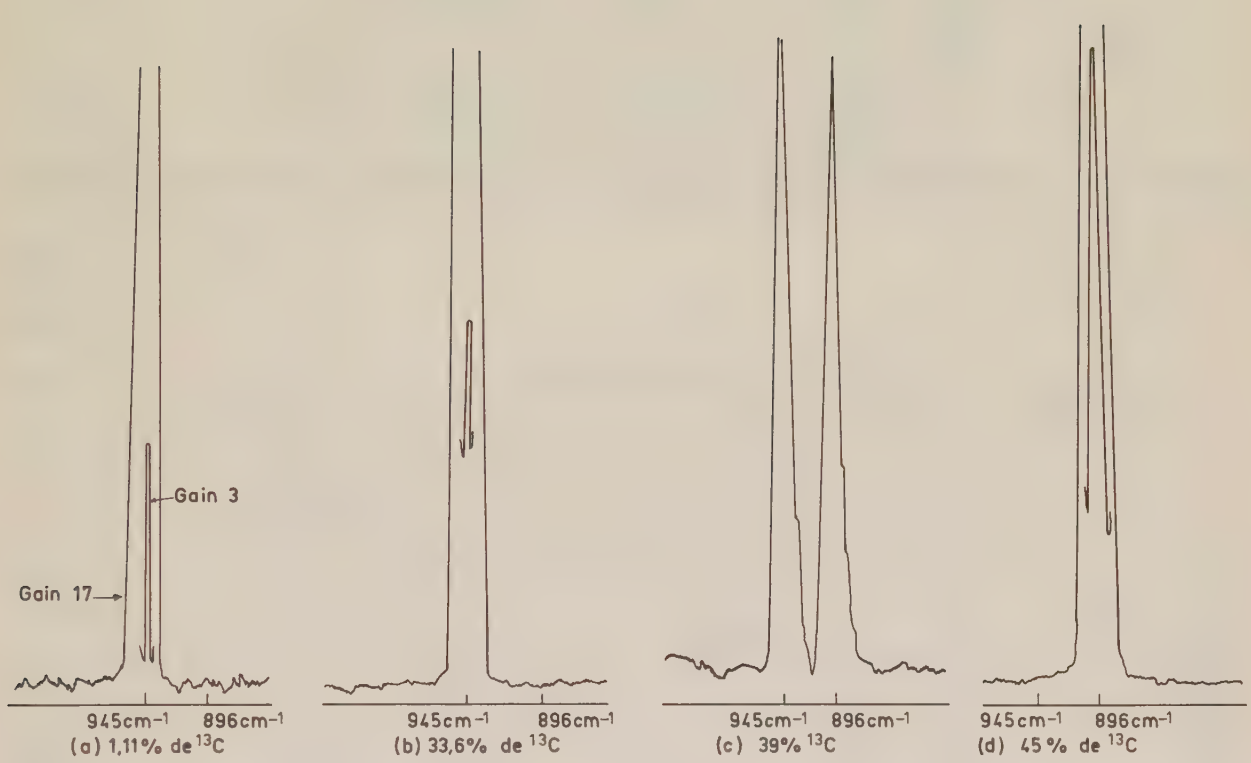


Figure 23 - Spectres d'émission d'un laser CO_2-N_2-He pour différents enrichissements en ^{13}C. Bande d'émission $00°1 \longrightarrow (10°0\text{-}02°0)_I$ autour de 945 cm^{-1} ($^{12}CO_2$) et 896 cm^{-1} ($^{13}CO_2$)

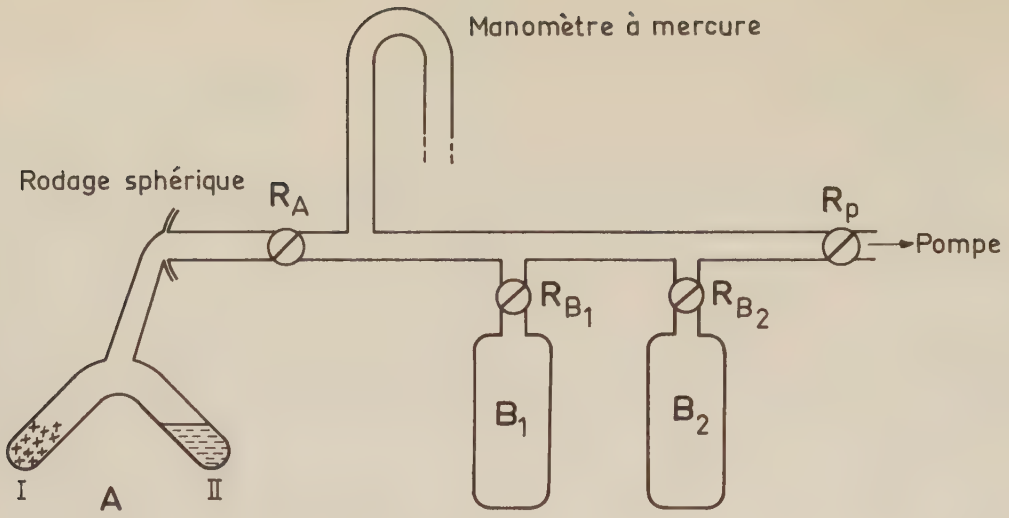


Figure 22 - Préparation de CO_2 enrichi en ^{13}C à partir de $Ba^{13}CO_3$

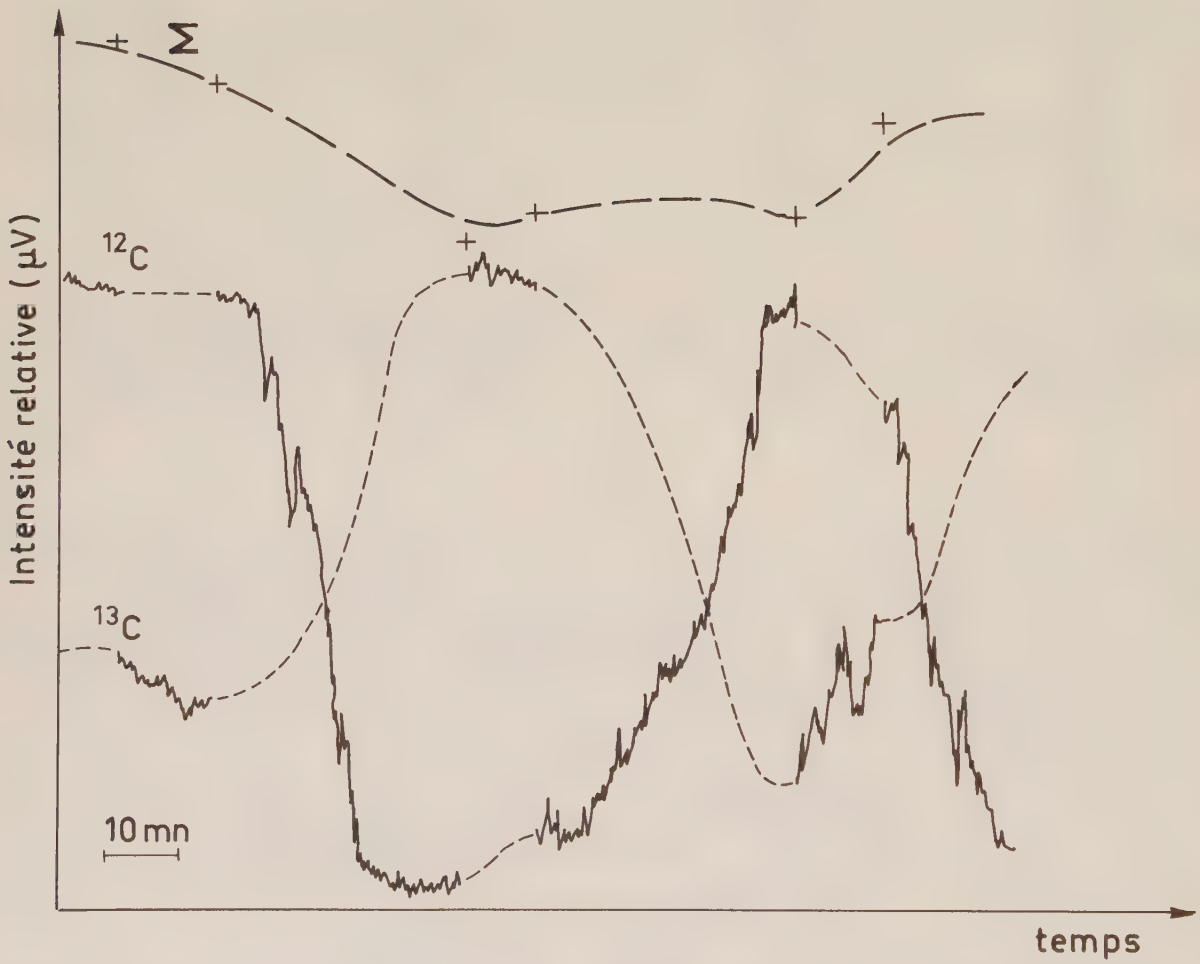


Figure 24 - Variation dans le temps de la puissance émise par un laser CO_2 enrichi à 39 % en ^{13}C-N_2-He. Emission $^{12}CO_2$ (945 cm^{-1}), Emission $^{13}CO_2$ (896 cm^{-1}) et Emission totale

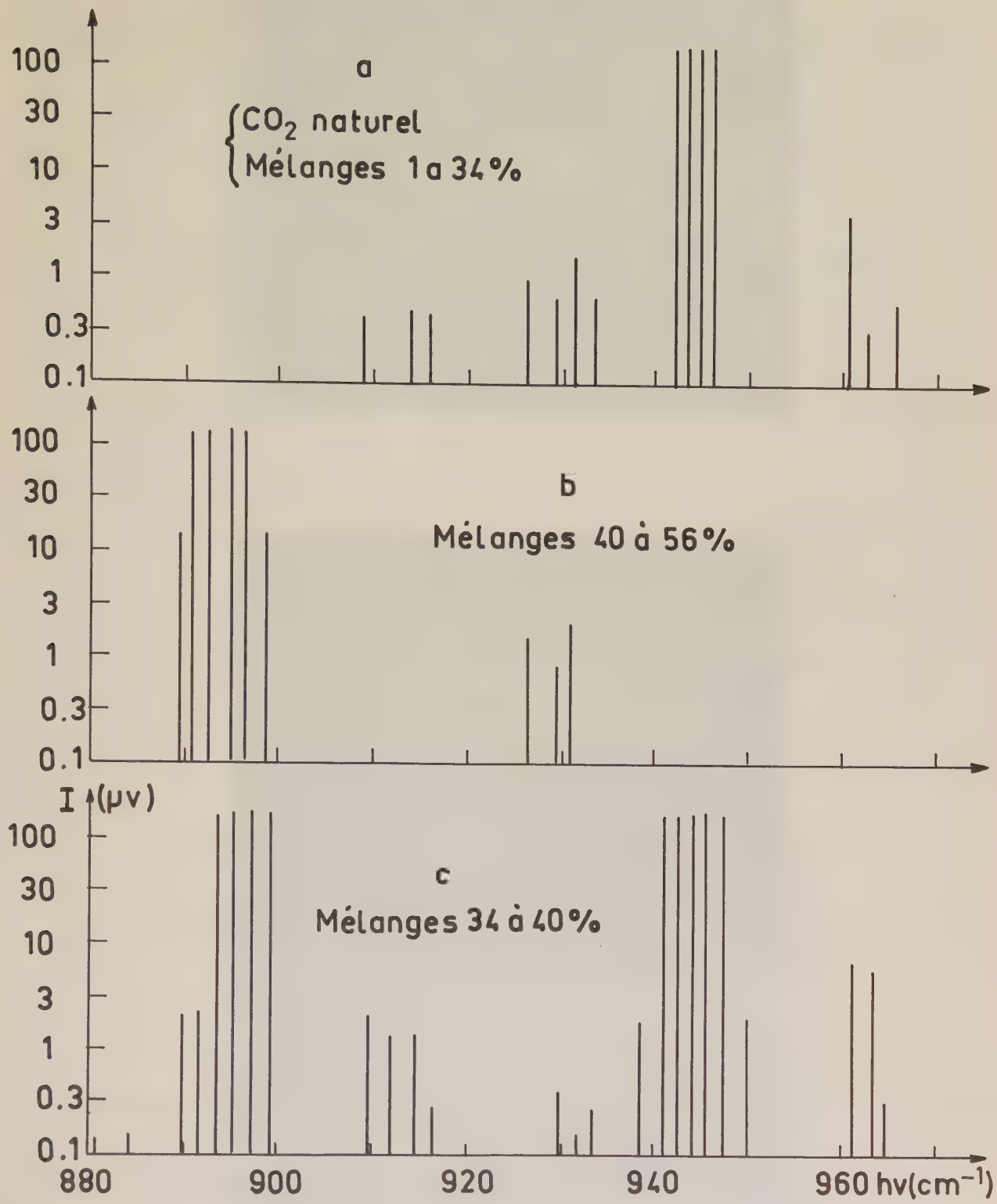
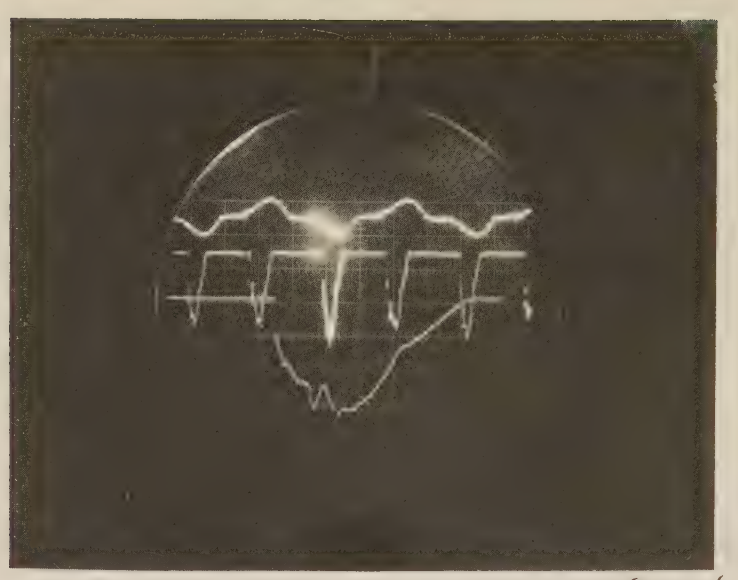
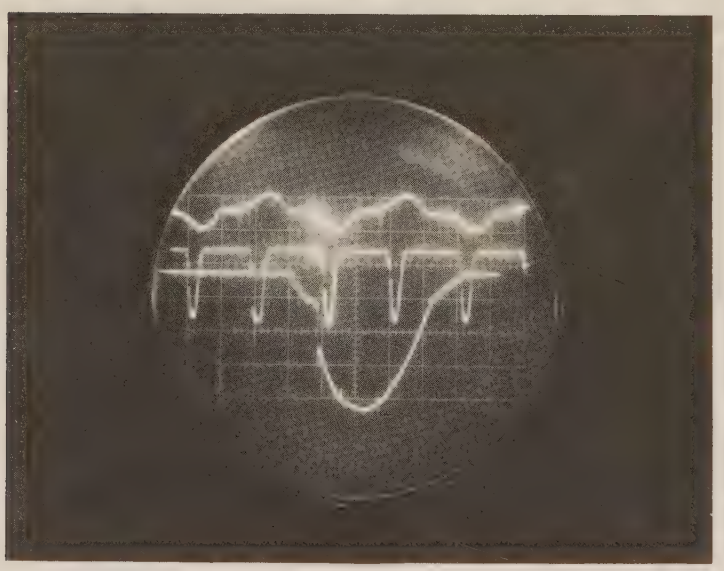


Figure 25 - Raies d'émission observées dans un laser CO_2 enrichi en ^{13}C-N_2-He



A



B

Figure 27 - Oscillogramme de l'émission d'un laser CO_2 enrichi à 39 % en ^{13}C-N_2-He

Trace supérieure : courant électrique (ech. V:20 mA/cm)

Trace médiane : émission laser (ech. V:20 mW/cm)

Echelle de temps commune : 5 ms/cm

Trace inférieure : émission laser (ech : 10 mW/cm - 0,5 ms/cm)

a) Spectromètre réglé à 945 cm^{-1} ($^{12}CO_2$)

b) " " à 896 cm^{-1} ($^{13}CO_2$)

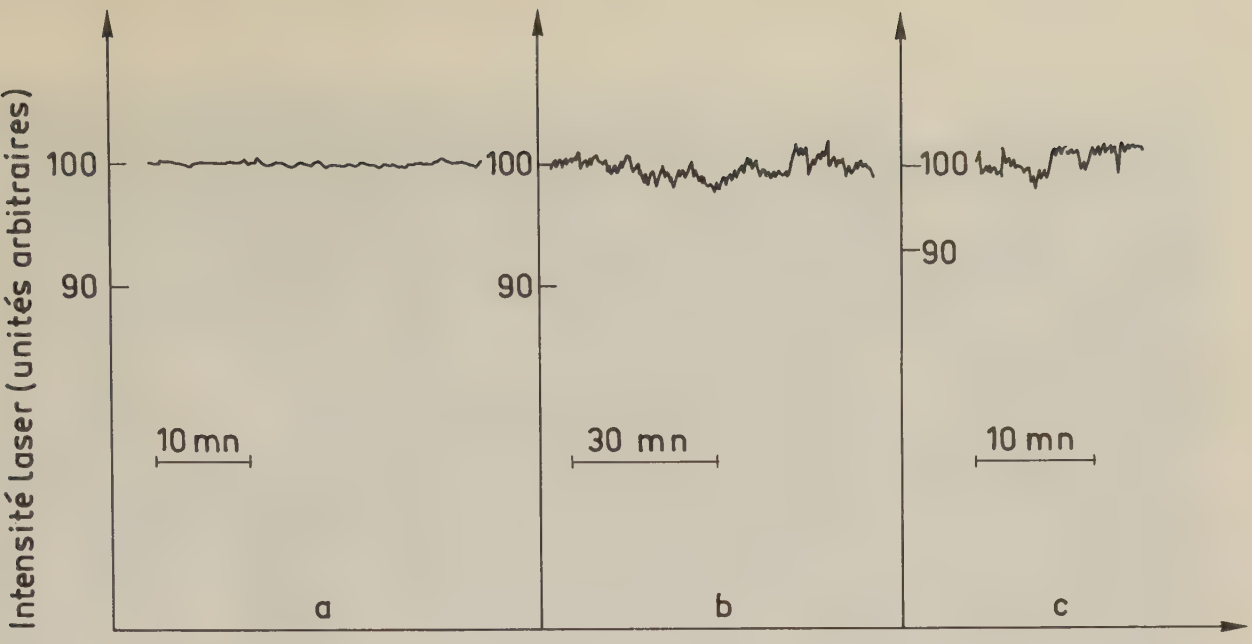


Figure 26 - Stabilité d'un laser CO_2-N_2-He

a.- Basse résolution, CO_2 naturel, spectromètre réglé à 945 cm^{-1}

b.- Haute résolution, CO_2 naturel, spectromètre réglé à 942,18 cm^{-1} (P 18)

c.- CO_2 enrichi à 39 % en ^{13}C. Emission totale. Détection avant spectromètre

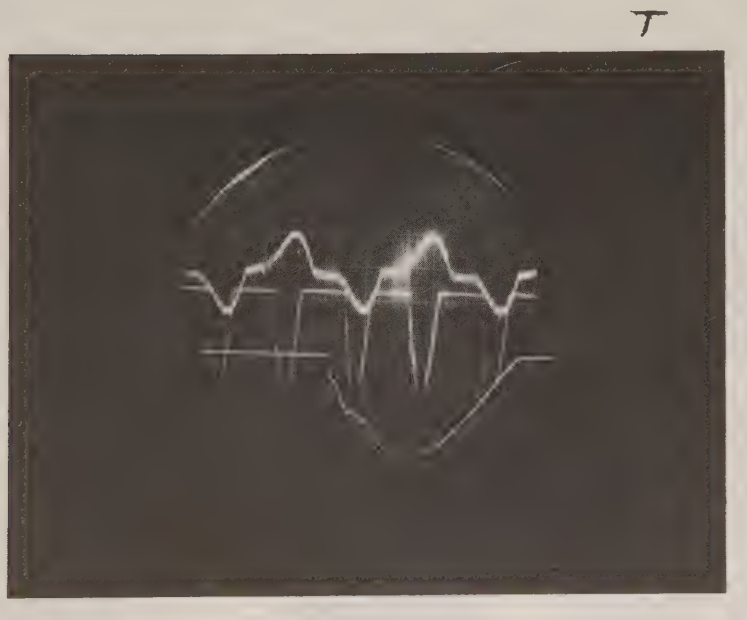


Figure 28 - Oscillogramme de l'émission totale (détection avant spectromètre) - Conditions identiques à la figure 27 sauf : Echelle verticale de la trace inférieure : 20 mW/cm

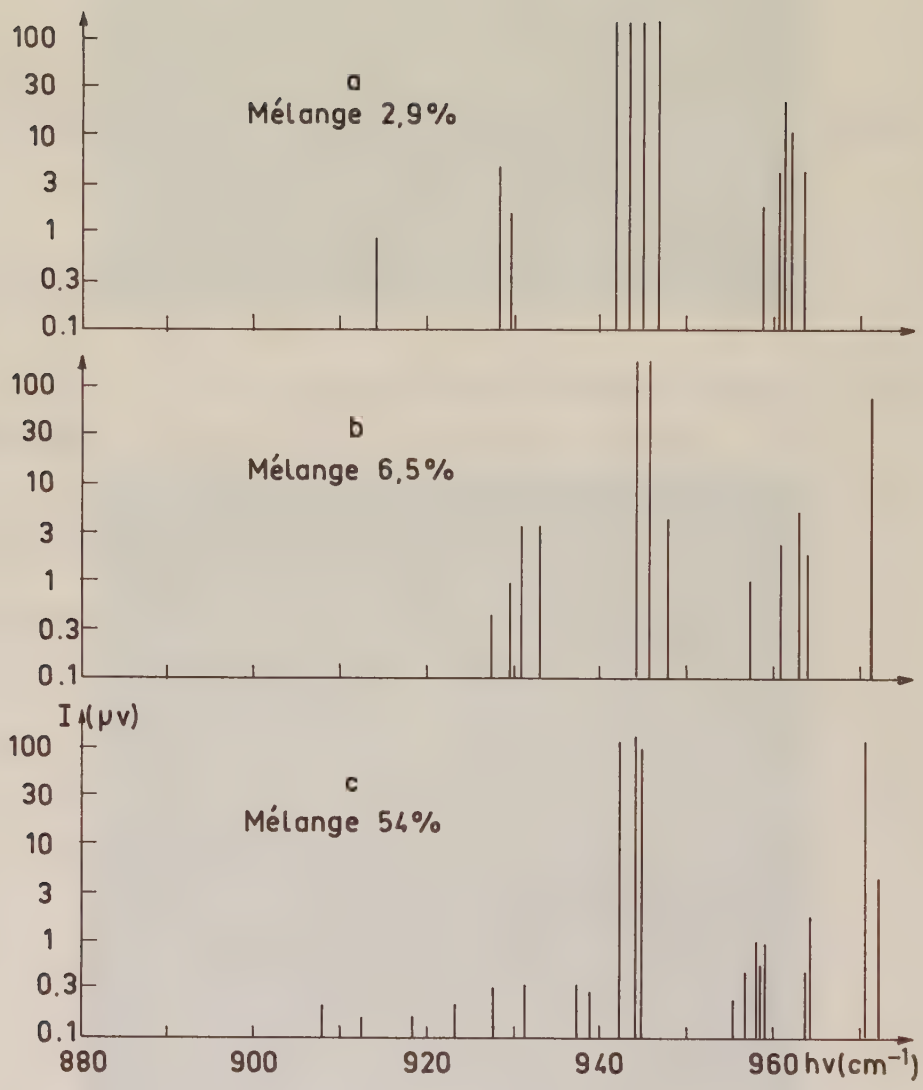


Figure 29 - Raies d'émission observées dans un laser CO_2 enrichi en ^{18}O-N_2-He

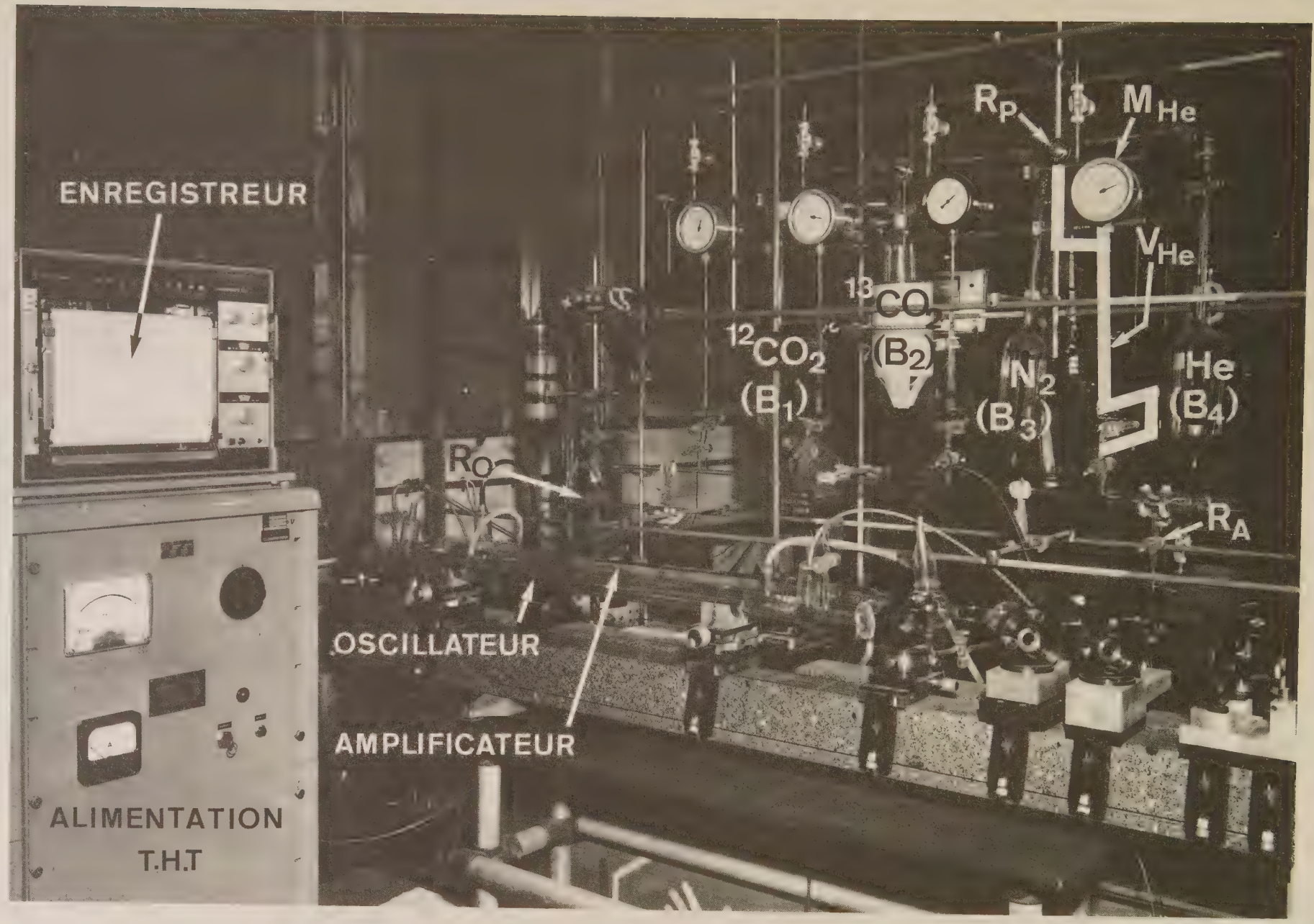


Figure 30 - Montage expérimental de mesure du gain

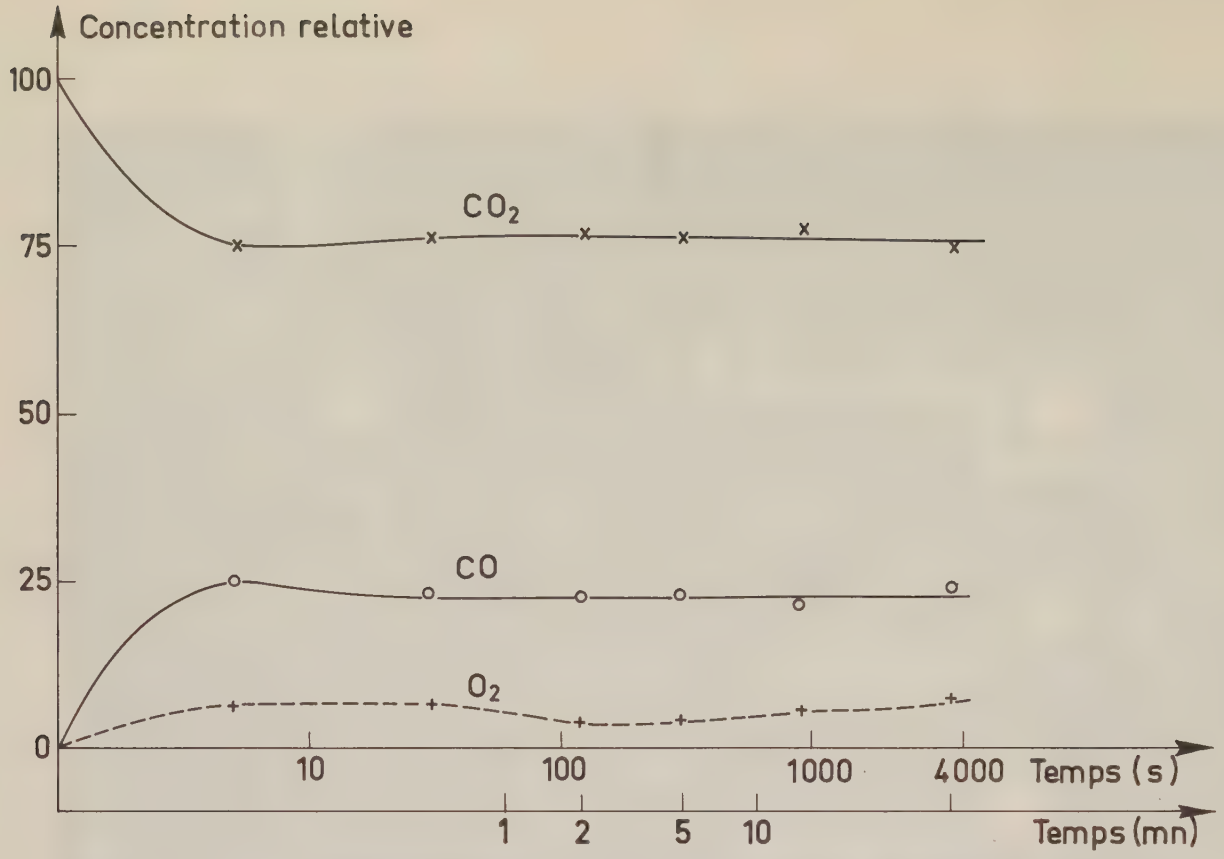


Figure 32 - Décomposition de CO_2 au cours du temps dans une décharge

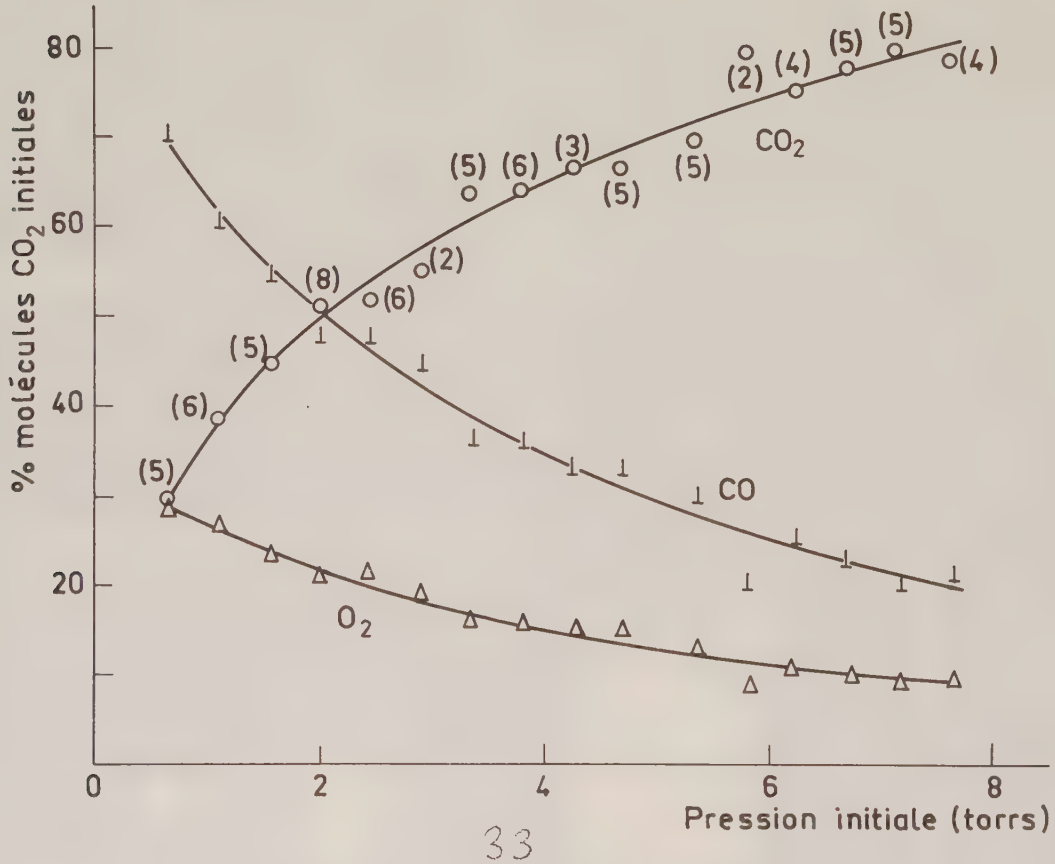


Figure 33 - Composition à l'équilibre du mélange gazeux en fonction de la pression initiale de CO_2

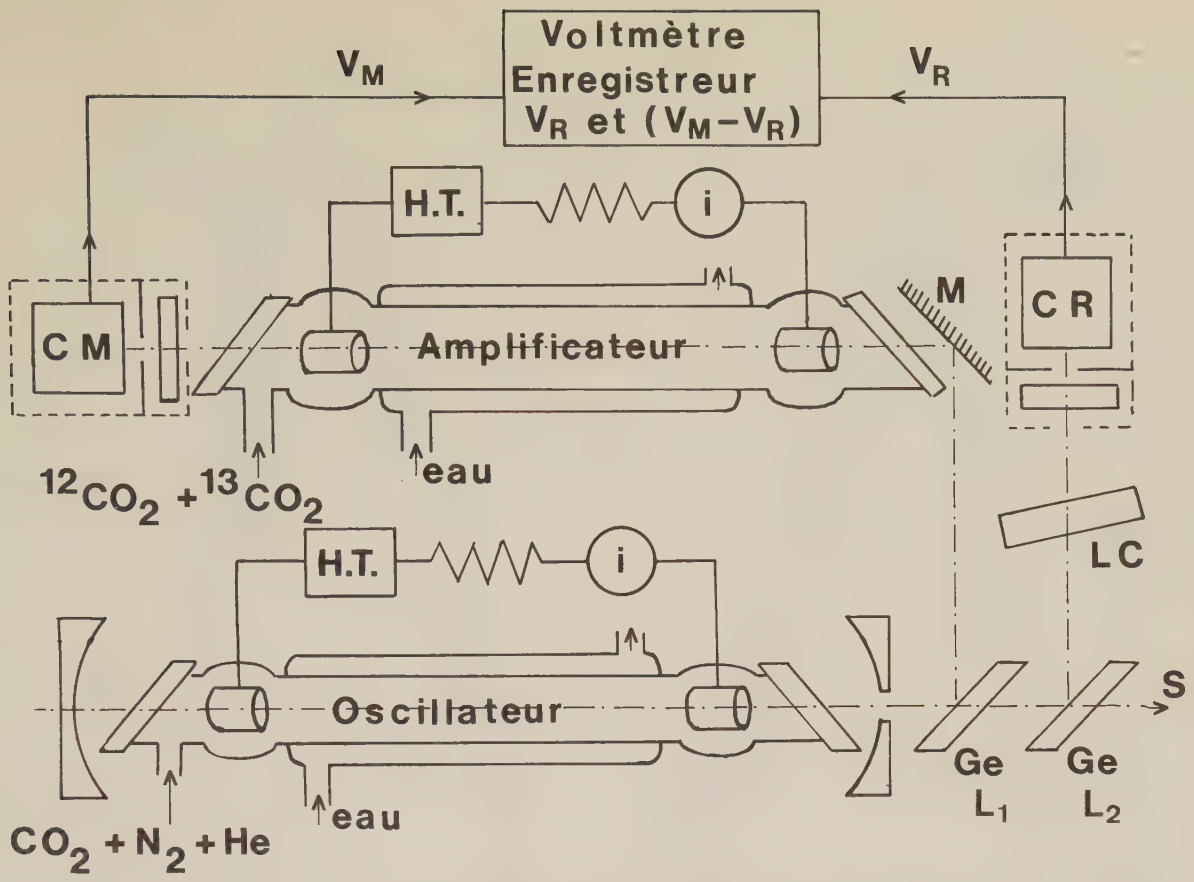


Figure 31 - Dispositif de mesure du gain

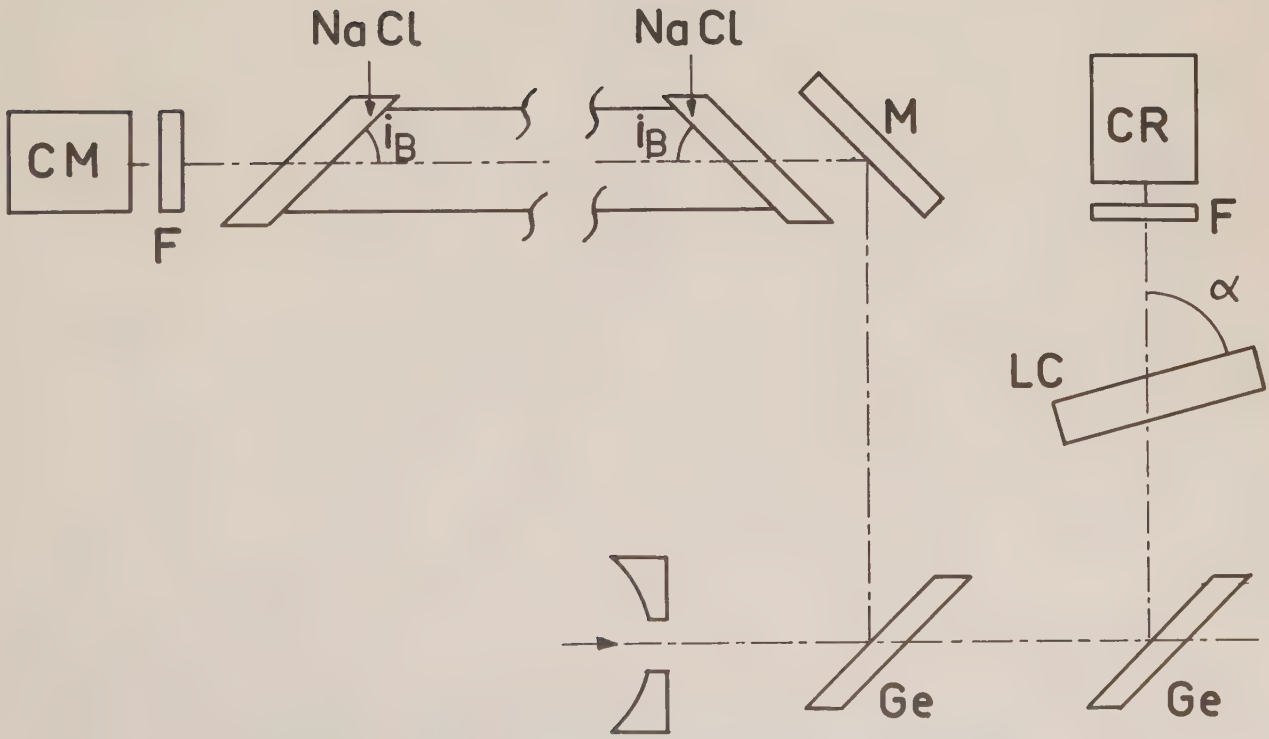


Figure 34 - Méthode de mesure du gain

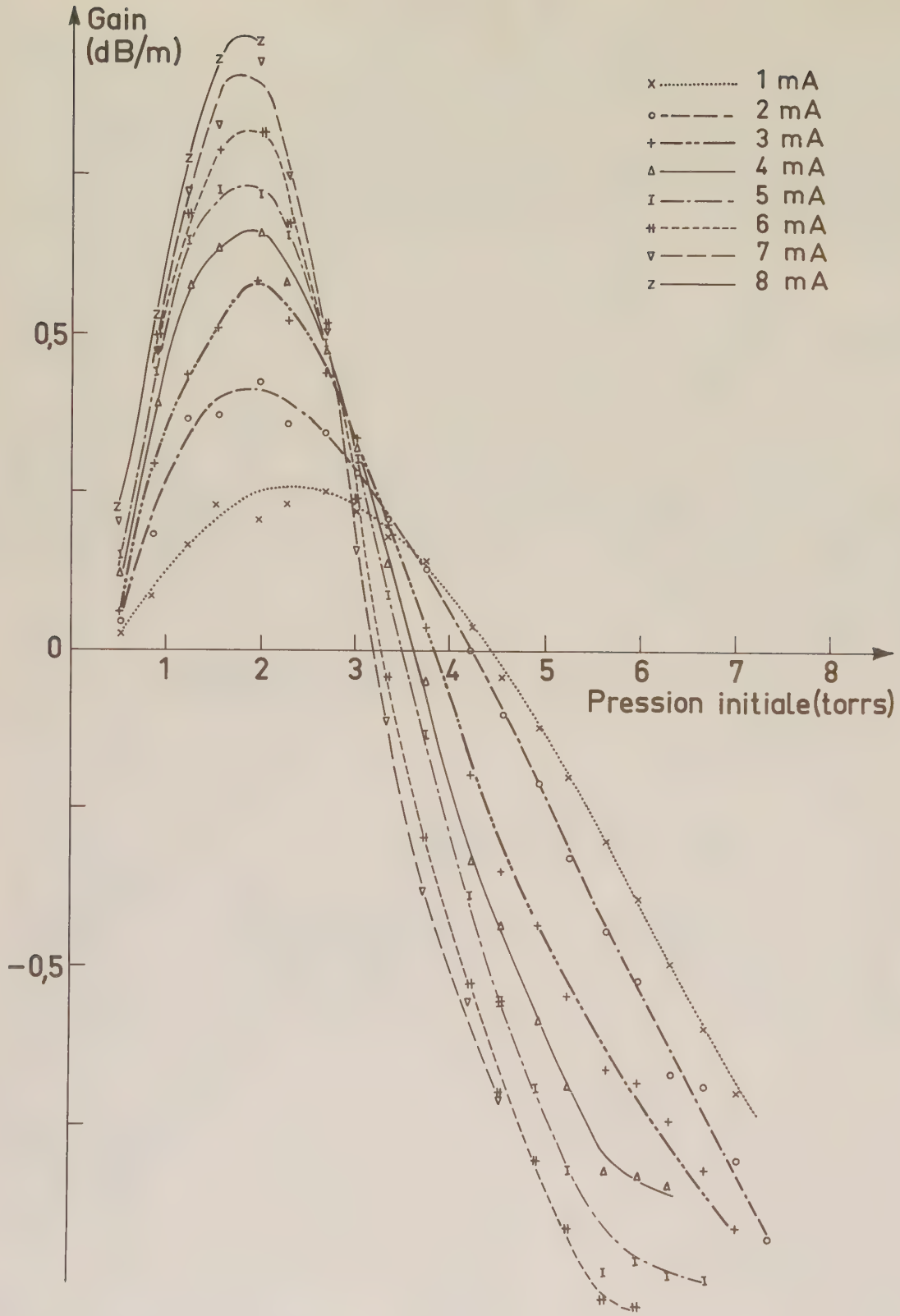


Figure 35 - Mesure du gain de $^{12}CO_2$ (CO_2 naturel) en fonction de la pression initiale

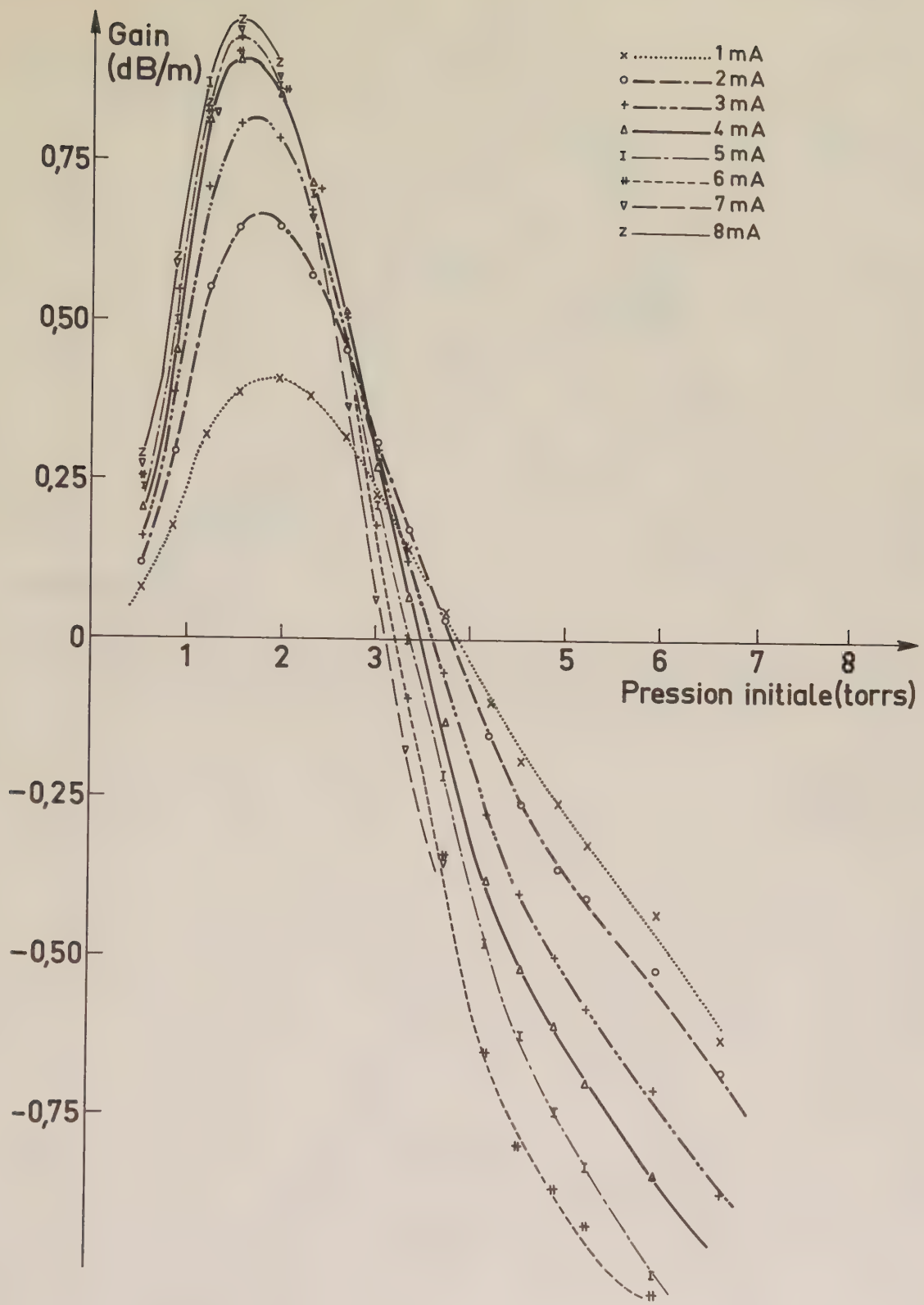


Figure 36 - Mesure du gain de $^{13}CO_2$ (CO_2 enrichi à 96,56 % en ^{13}C) en fonction de la pression initiale

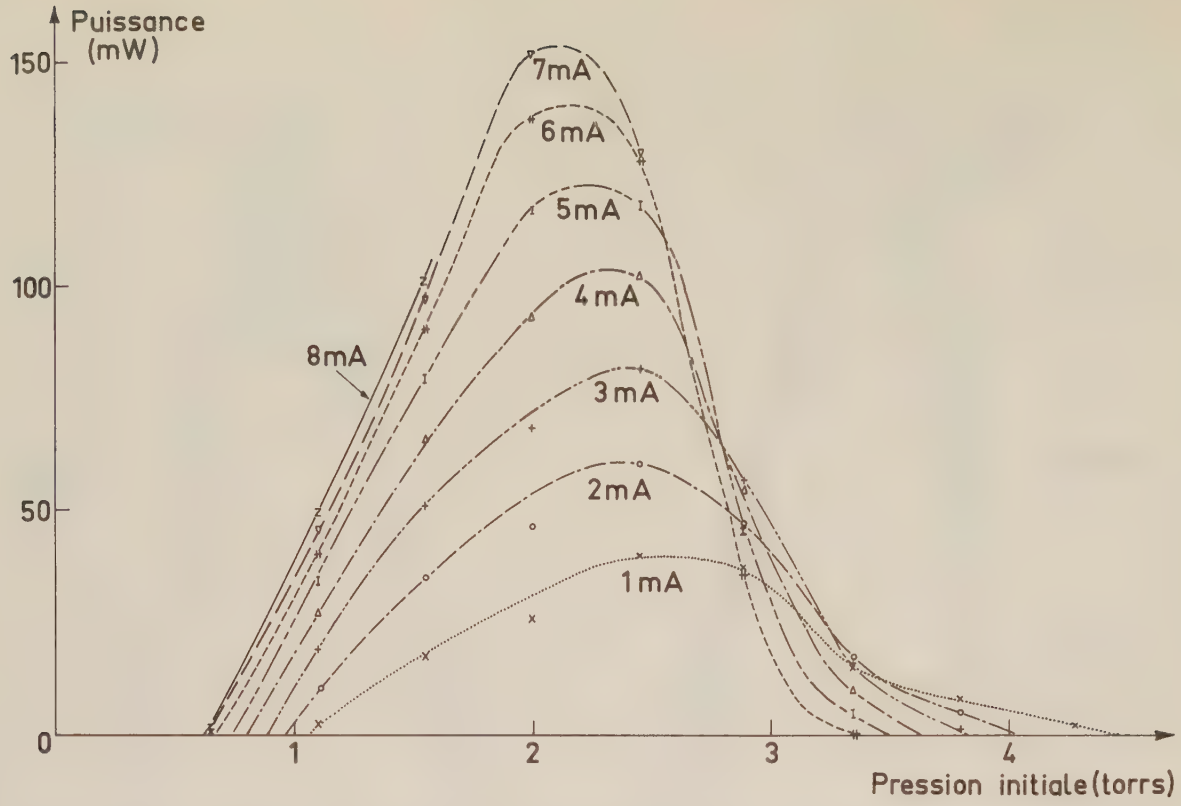


Figure 37 - Mesures de puissance d'émission de $^{12}CO_2$ (CO_2 naturel) - Influence de la pression initiale

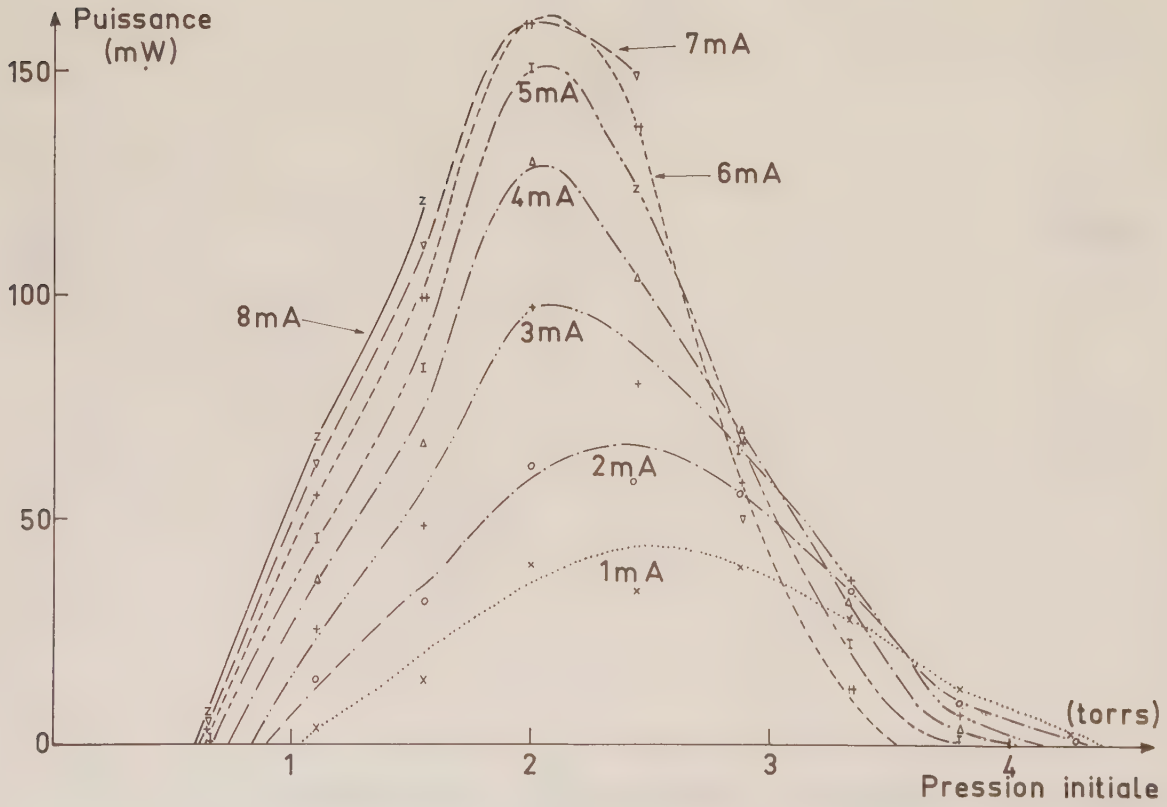


Figure 38 - Mesures de puissance d'émission de $^{13}CO_2$ (CO_2 enrichi à 96,56 %) - Influence de la pression initiale

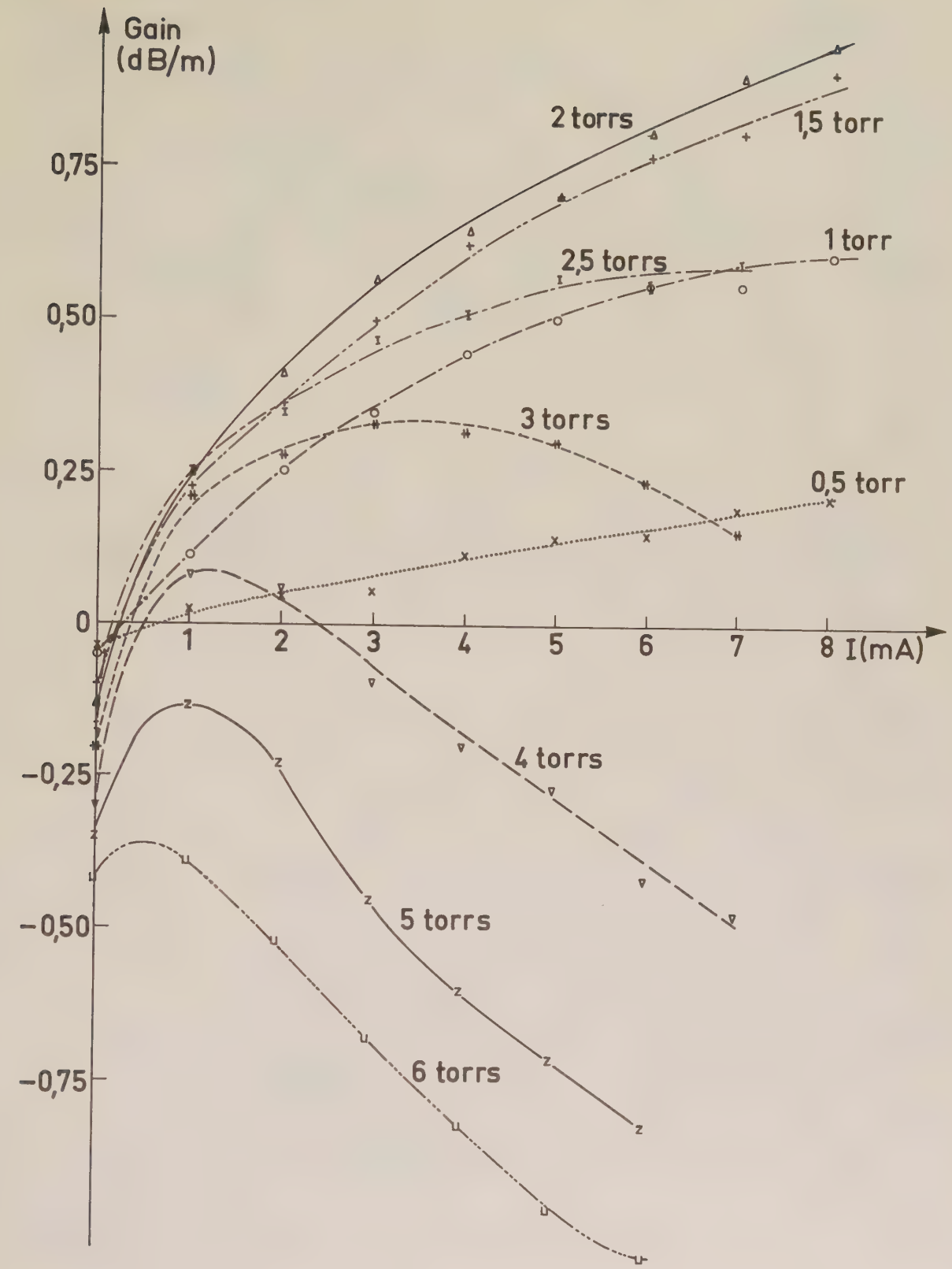


Figure 39 - Influence du courant sur le gain de $^{12}CO_2$ (CO_2 naturel) - Courbes expérimentales

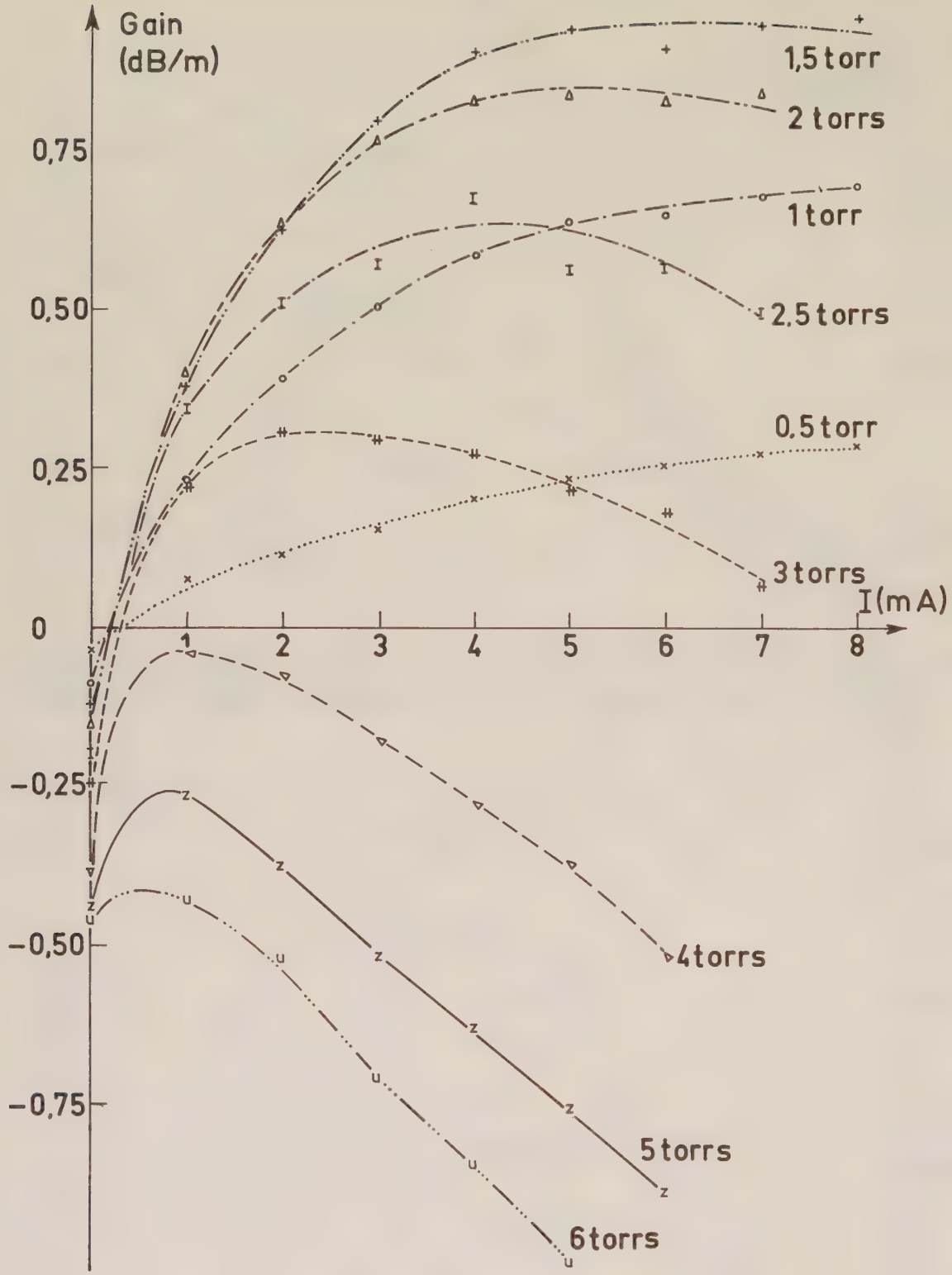


Figure 40 - Influence du courant sur le gain de $^{13}CO_2$ (CO_2 enrichi à 96,56 %) - Courbes expérimentales

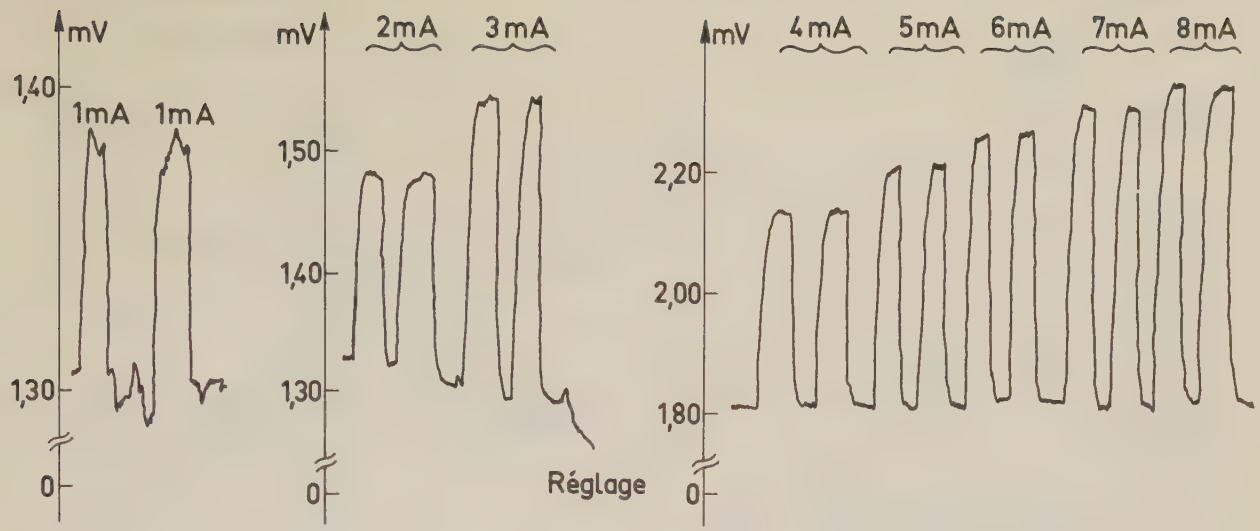


Figure 41 - Enregistrement expérimental de $\Delta(V_M-V_R)$ - Gain de $^{12}CO_2$ dans CO_2 naturel - Pression initiale : 1,94 torr - La valeur de V_R a été ajoutée sur l'échelle

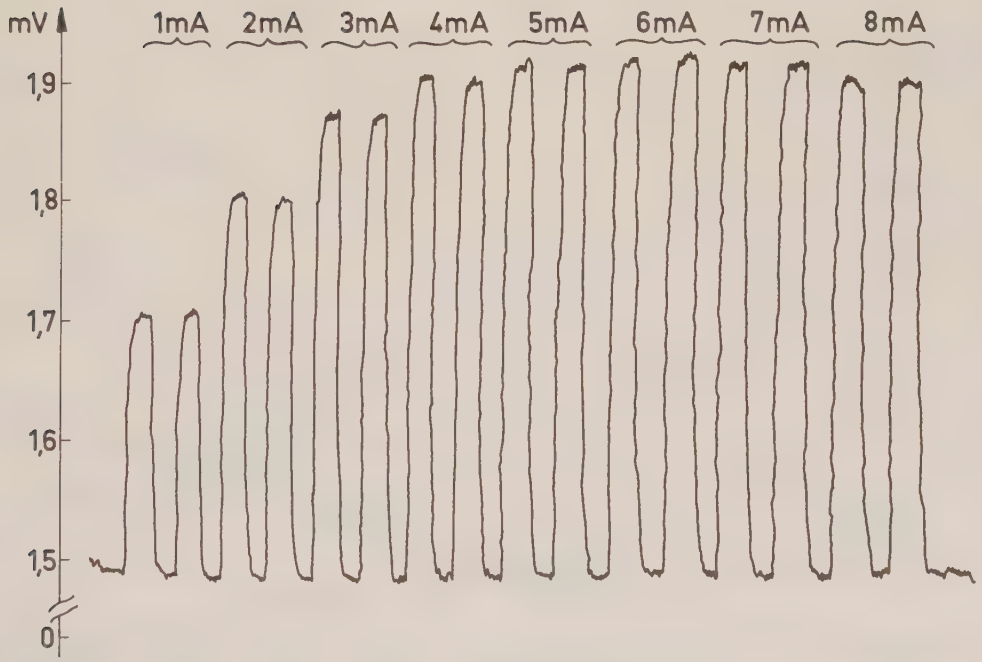


Figure 42 - Enregistrement expérimental de $\Delta(V_M-V_R)$ - Gain de $^{13}CO_2$ dans CO_2 enrichi à 96,56 % en ^{13}C - Pression initiale : 1,92 torr - La valeur de V_R a été ajoutée sur l'échelle

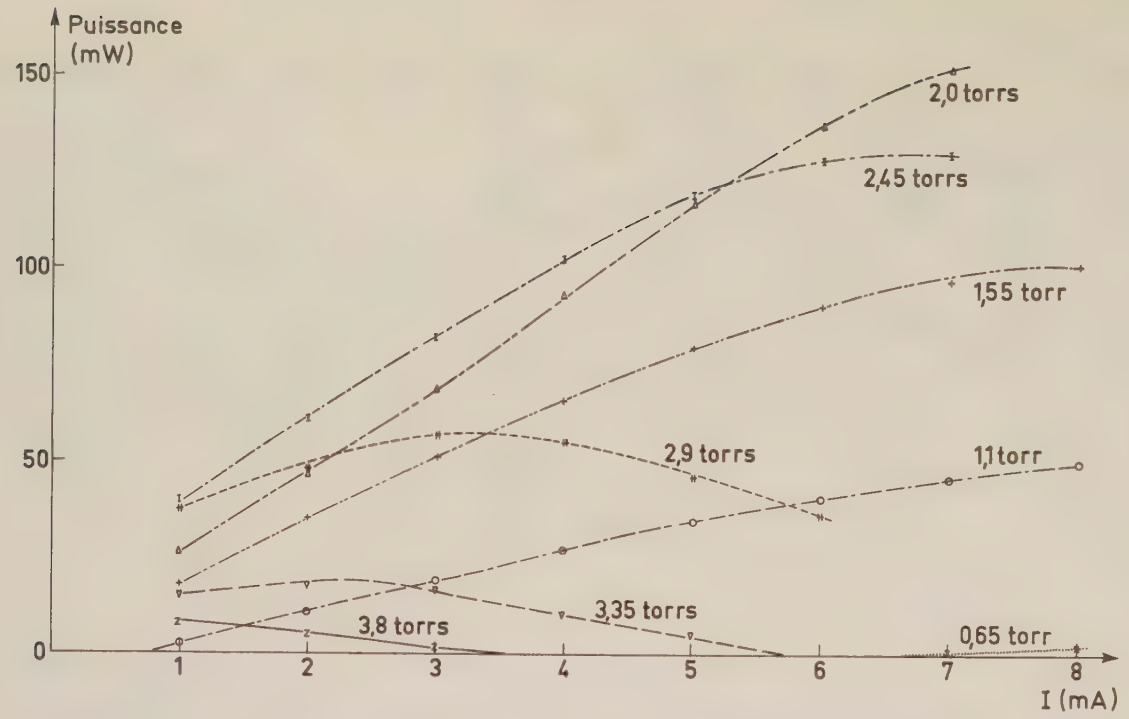


Figure 43 - Influence du courant sur la puissance émise par $^{12}CO_2$ (CO_2 naturel) - Valeurs expérimentales

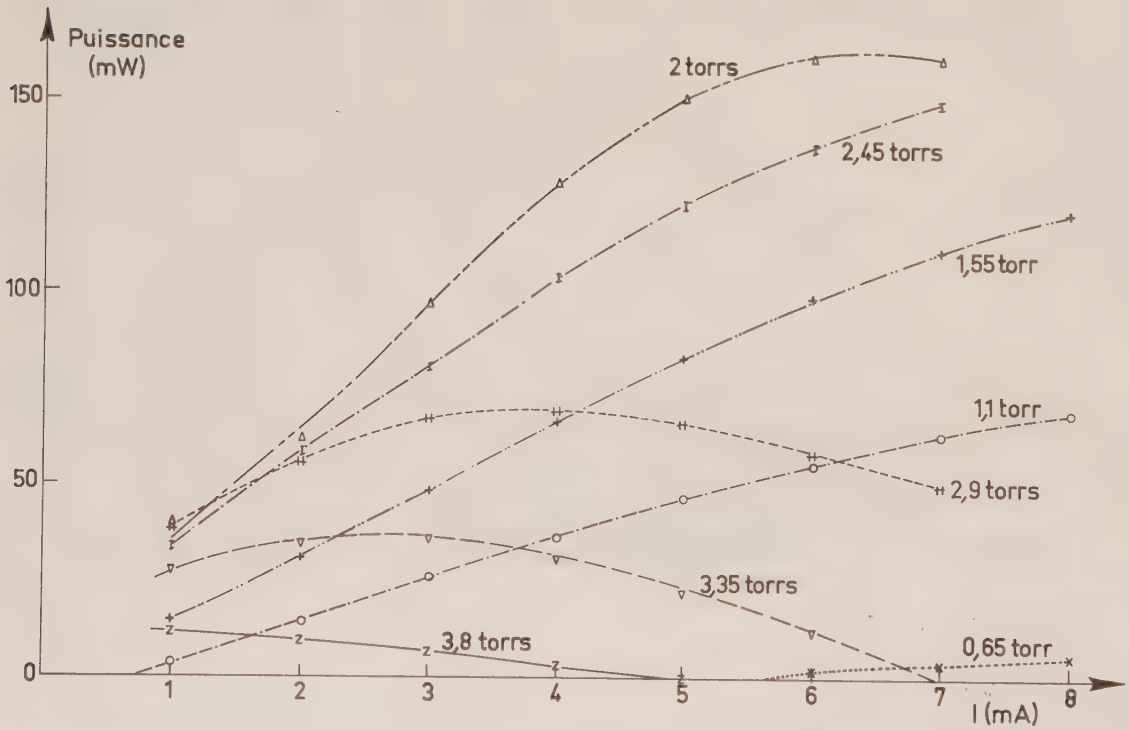


Figure 44 - Influence du courant sur la puissance émise par $^{13}CO_2$ (CO_2 enrichi à 96,56 % en ^{13}C) - Valeurs expérimentales

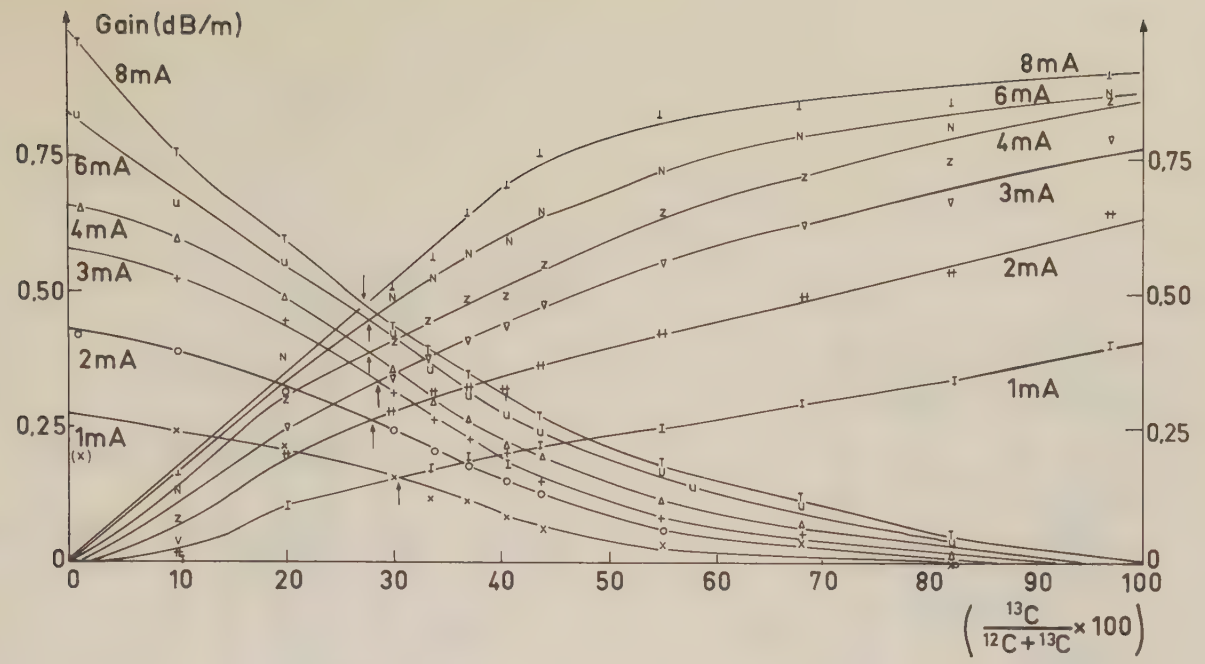


Figure 45 - Influence de la concentration en ^{13}C sur le gain de $^{12}CO_2$ (courbes décroissantes) et de $^{13}CO_2$ (courbes croissantes) - Valeurs expérimentales - Pression initiale : 2 torrs - Les flèches indiquent les intersections intéressantes

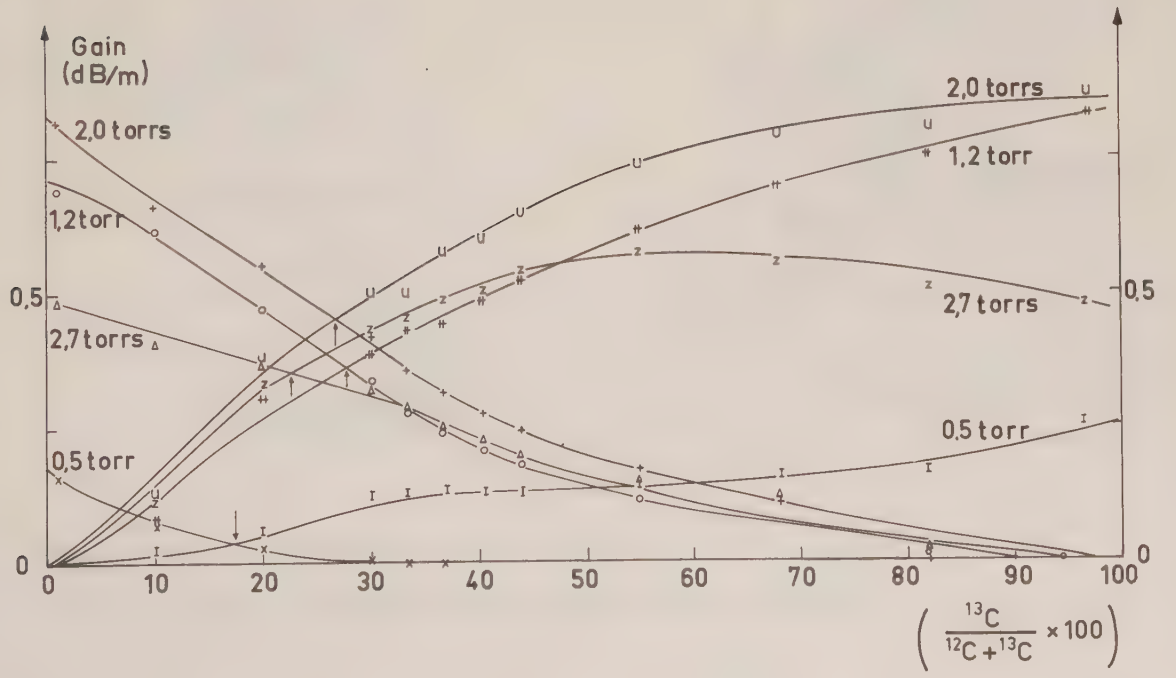


Figure 46 - Gain de $^{12}CO_2$ et $^{13}CO_2$ pour un courant de 6 mA. Mêmes remarques que pour la figure 45

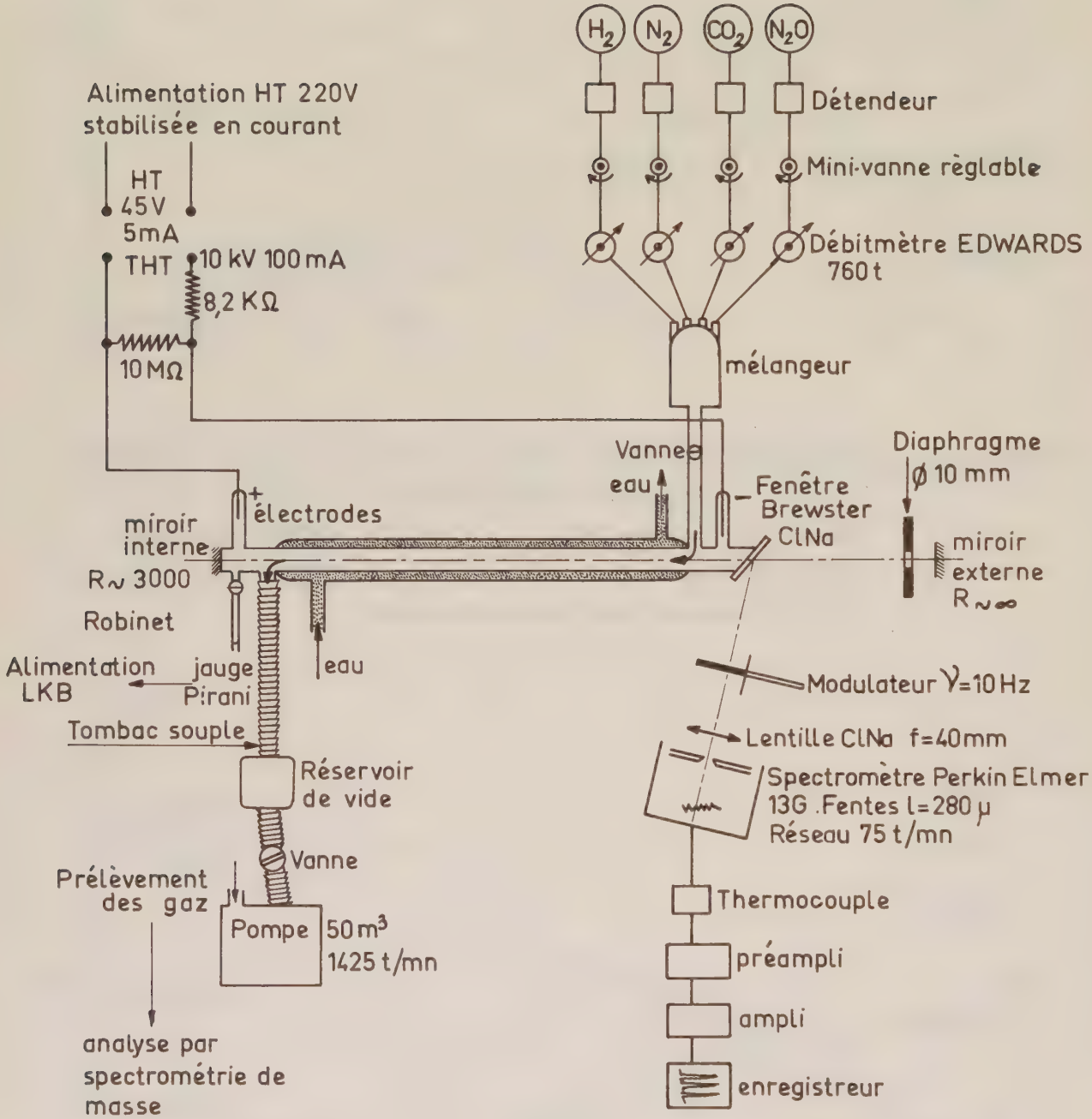
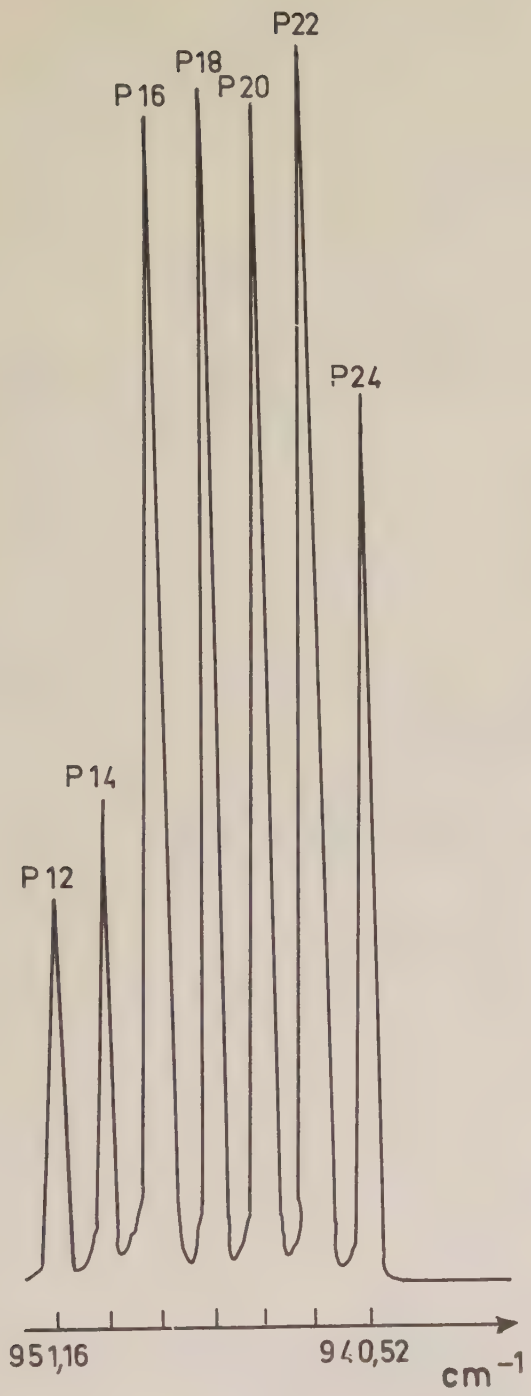
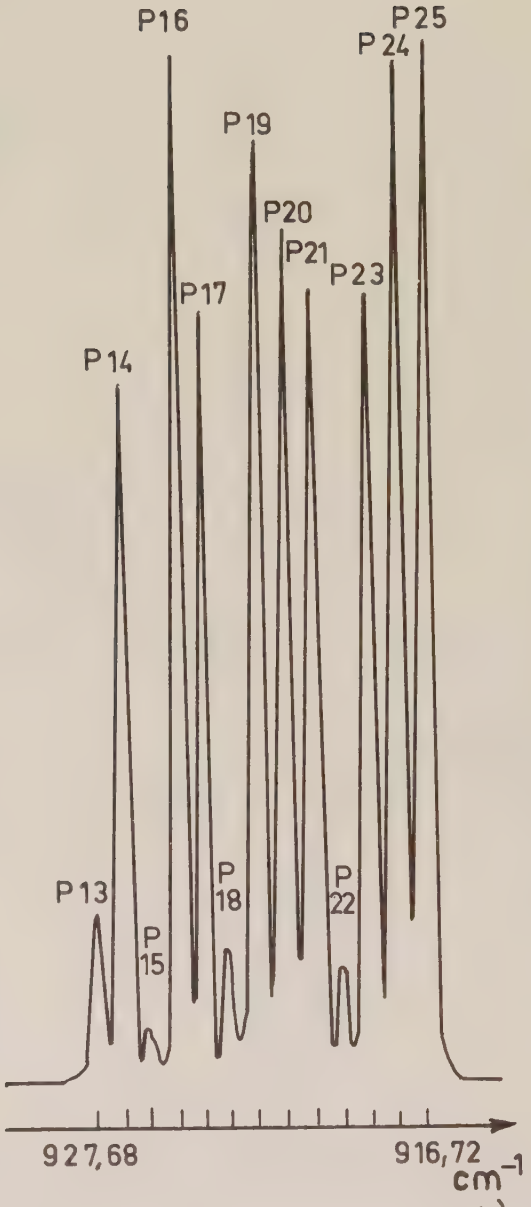


Figure 47 - Montage expérimental du laser CO_2-N_2O-N_2-He



- Fig. 48 -



- Fig. 49 -

Figure 48 - Spectre d'émission de $^{12}C^{16}O_2$ Bande 0°01 → $(10°0\text{-}02°0)_I$

Figure 49 - Spectre d'émission de $^{14}N_2{}^{16}O$ - Bande 001 → 100

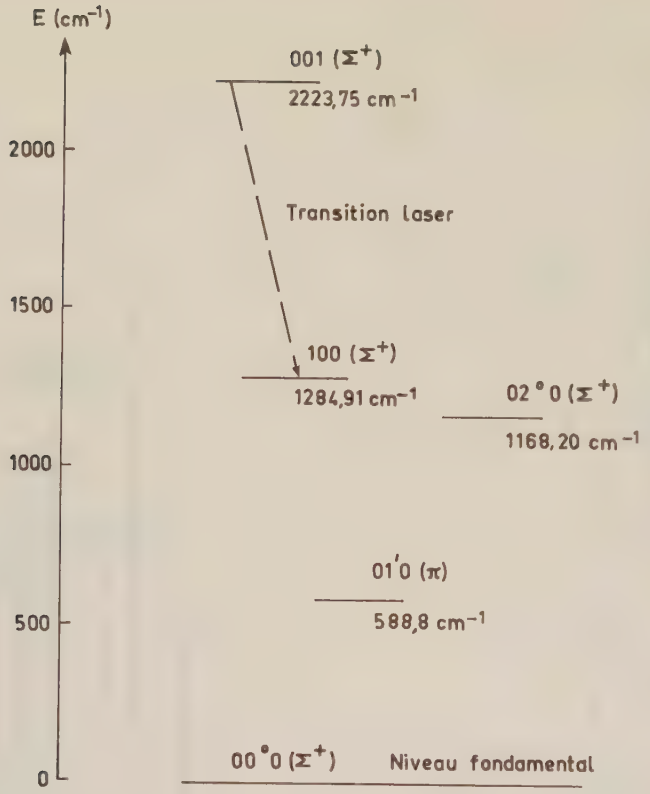


Figure 50 - Niveaux de vibration de N_2O

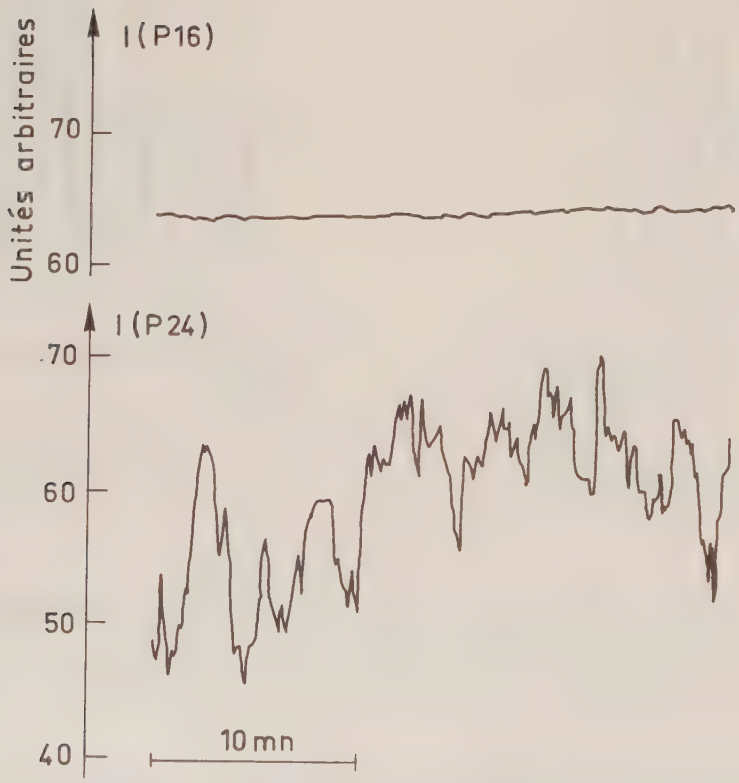


Figure 52 - Stabilité comparée des raies P16 et P24 de N_2O en présence d'une faible proportion de CO_2

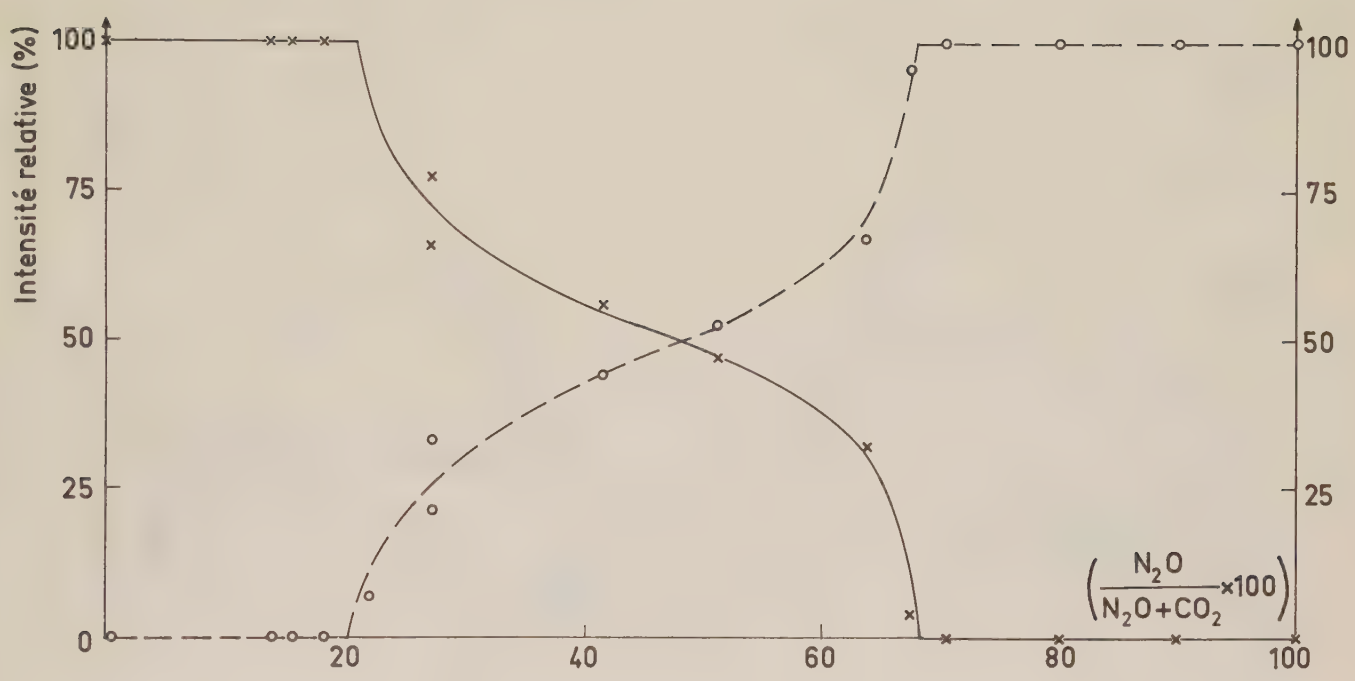


Figure 51 - Puissances expérimentales relatives émises par N_2O (trait interrompu ; X) et par CO_2 (trait continu ; O) dans un laser N_2O-CO_2-N_2-He à flux gazeux

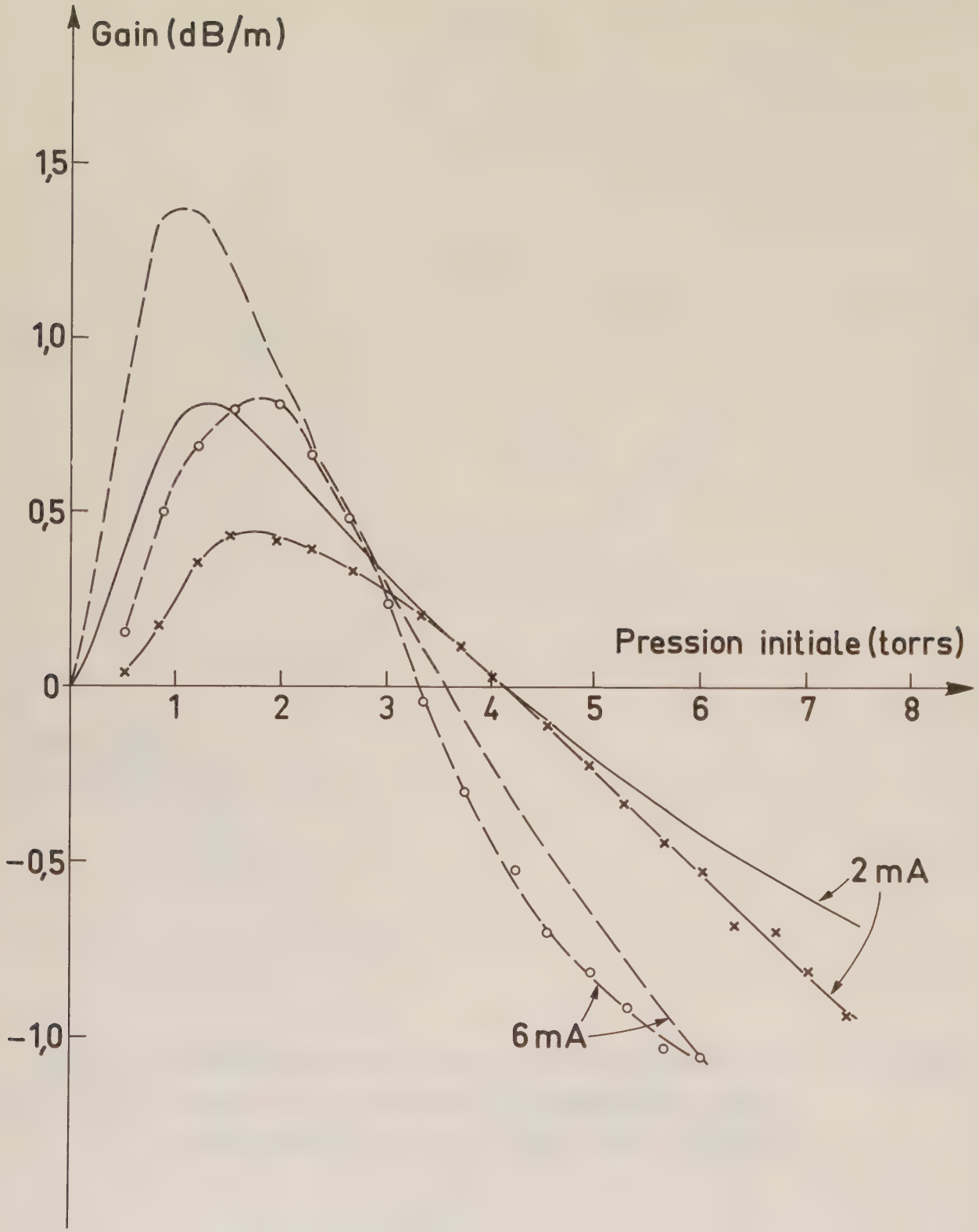


Figure 53 - Comparaison des courbes théoriques et expérimentales du gain de $^{12}CO_2$ (CO_2 naturel)

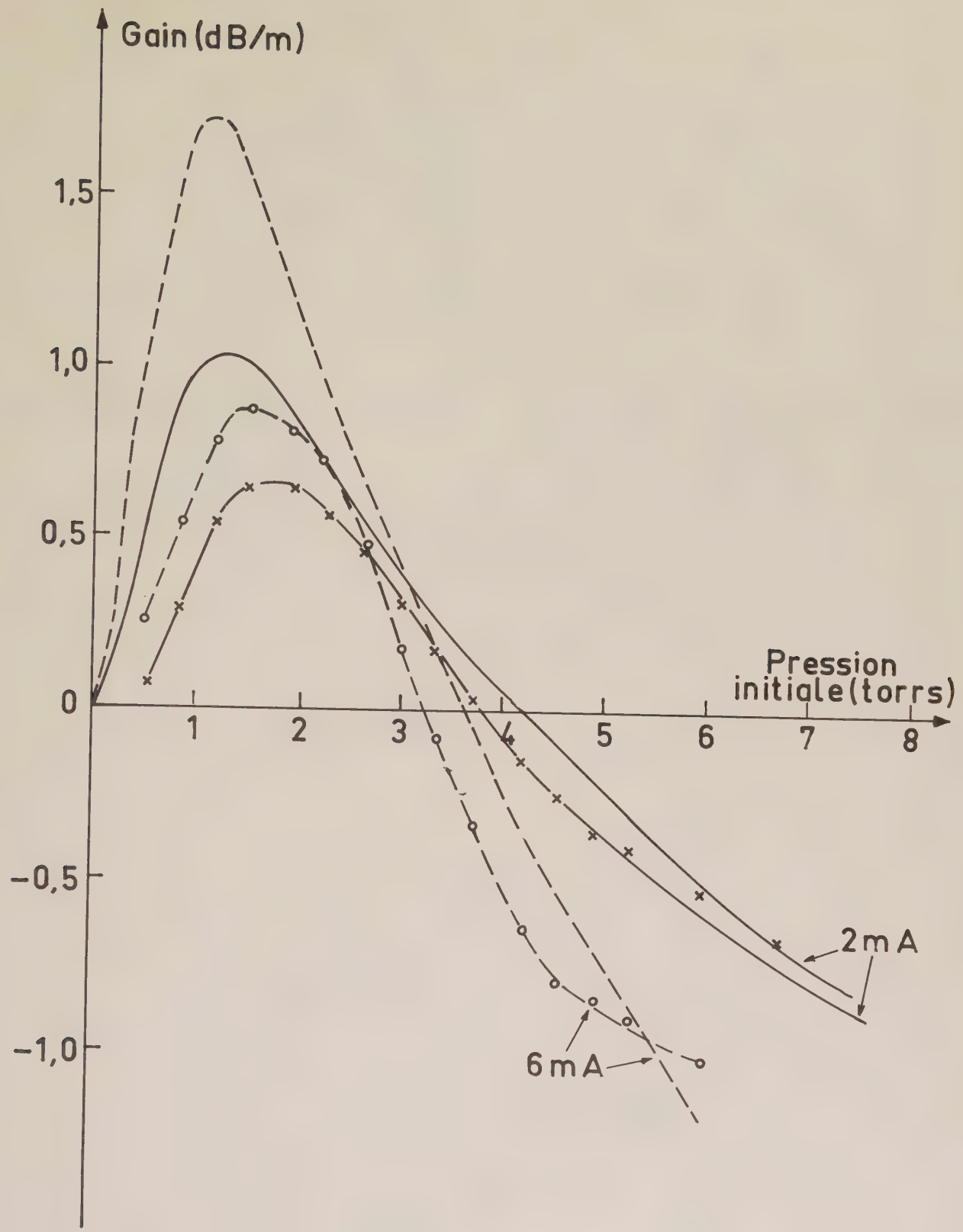


Figure 54 - Comparaison des courbes théoriques et expérimentales du gain de $^{13}CO_2$ (CO_2 enrichi à 96,56 %)

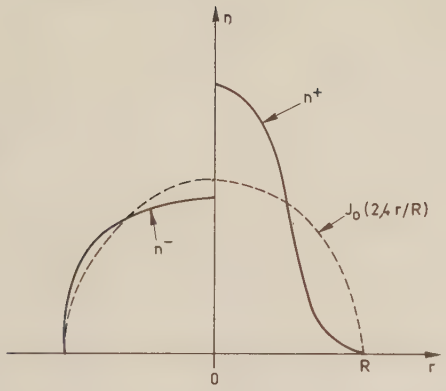


Figure 55 - Distribution radiale des ions positifs (n^+) et des espèces négatives, ions et électrons (n^-)

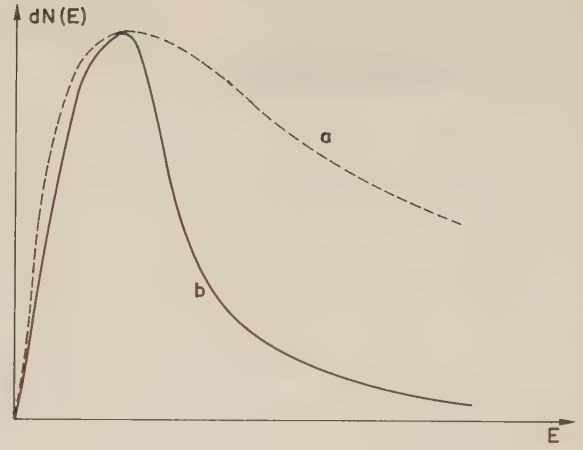


Figure 56 - Distribution énergétique des électrons :
a) Maxwellième
b) Expérimentale

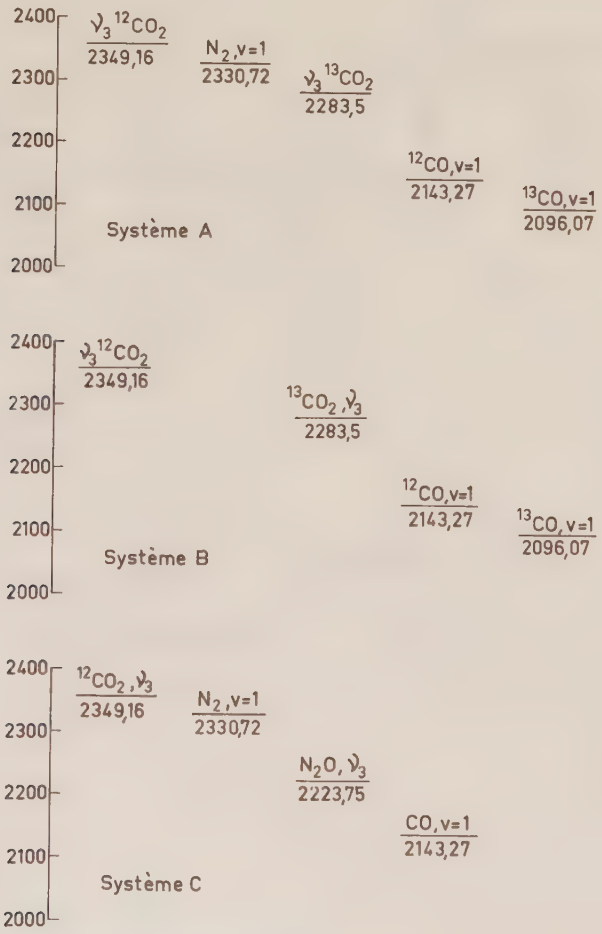


Figure 57 - Niveaux supérieurs lasers et niveaux proches pour trois systèmes moléculaires

Vu et approuvé
ORSAY, le 31 mai 1974
Le Vice-Président du Centre d'Orsay

J Hainnisbé